Über die Einwirkung von Bromcyan und Jodcyan auf einseitig positivierte Aethylene.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich Wilhelms-Universität

zu Bonn.

Vorgelegt von

Karl Dickhaus

aus Ründeroth.

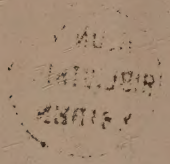
Bonn 1938

Anton Brand, Bonn.

Referent: Prof. Dr. Robert Wizinger.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

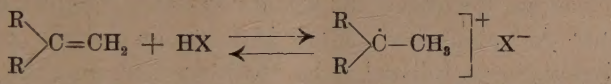
MEINEN ELTERN.



Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Robert Wizinger, auf dessen Veranlassung diese Dissertation ausgeführt wurde, für die rege Förderung der Arbeit meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil

Einfache aliphatische Aethylene addieren Halogenwasserstoff unter Bildung stabiler, nichtionoider Aethanderivate. Um aus diesen Verbindungen die Aethylene zurück zu erhalten, muß man zu den stärksten säureabspaltenden Mitteln greifen. Ganz anders verläuft die Reaktion jedoch, wenn statt der einfachen Aethylene solche genommen werden, deren α-C-Atom positiviert ist durch amphotere oder positivierende Auxochrome, sowie durch Kombinationen von positivierenden mit amphoteren Auxochromen. Amphotere Auxochrome sind Arylgruppen oder Vinylengruppen, positivierende sind Alkyle, die Gruppen CH_3O-, OH-, H_2N-, R_2N-, u. a. m. Die Reaktion verläuft dann nach folgendem Formelbild:



Dieser Reaktionsmechanismus gilt nicht nur für den Fall, daß X ein Halogen ist, X kann sein ClO_4^-, HSO_4^-, $OCOCH_3^-$ usw. Es wird von X nur gefordert, daß es in der Lage ist, negative Ionen zu bilden.[1])

Es entstehen also Verbindungen salzartigen Charakters, wobei das Proton der Säure nichtionoid an das β-C-Atom addiert wird. Wie weit sich das Gleichgewicht nach der rechten Seite der Gleichung einstellt, hängt einmal davon ab, wie stark das Aethylen am α-C-Atom positiviert ist, andererseits wie stark die betreffende Säure ist. Oder anders ausgedrückt, je schwächer positiviert ein Aethylen am α-C-Atom ist, umso stärkere Säure muß angewandt werden, um das Gleichgewicht der Reaktion nach der rechten Seite zu verlagern.

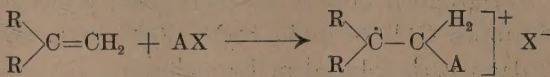
Als Beispiele seien das mäßig positivierte Dianisyläthylen und das stark positivierte Tetramethyldiaminodiphenyläthylen erwähnt. Dianisyläthylen bildet intensiv gefärbte Carbeniumsalze nur mit

1) R. Wizinger, Z. ang. 1926, 564, Habilitationsschrift Bonn 1927. P. Pfeiffer und R. Wizinger, Ann. 461, 132 (1928/29).

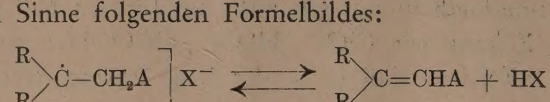
H_2SO_4, $HClO_4$, HBr usw., dagegen nicht mehr mit Eisessig. Tetramethyldiaminodiphenyläthylen gibt schon mit Eisessig ein intensiv blau gefärbtes Carbeniumsalz.

Diese Beziehungen sind nun nicht beschränkt allein auf Säuren, d. h. Stoffe des Typs HX, sondern gelten ganz allgemein für alle Verbindungen vom Typ AX, wobei von dem Rest A nur gefordert wird, daß er sich nichtionoid an das β-C-Atom addieren kann. AX kann z. B. sein Cl-Cl, Br-Br, J-J, NO-Cl, RCO-Cl u. a. Zahlreiche dieser Reaktionen sind von R. Wizinger und Mitarbeitern eingehend untersucht worden.

Die Reaktion eines positivierten Aethylens mit einer Verbindung vom Typ AX verläuft also nach folgendem Formelbild:



Genau wie ein Gleichgewicht besteht zwischen Methylcarbeniumsalz einerseits und Aethylen + Säure andererseits, besteht bei diesen in der Methylgruppe substituierten Methylcarbeniumsalzen ein Gleichgewicht im Sinne folgenden Formelbildes:



Bei stark positivierten Aethylenen liegt das Gleichgewicht praktisch vollständig auf der Seite des substituierten Methylcarbeniumsalzes. Bei schwach positivierten Aethylenen wird weitgehender oder praktisch vollständiger Zerfall unter Säureabspaltung stattfinden. Wir kommen also nicht wieder zum schwach positivierten Aethylen zurück, wie das beim Umsatz mit HX der Fall ist, sondern es bleibt in diesem Falle ein am β-C-Atom substituiertes Aethylen zurück.

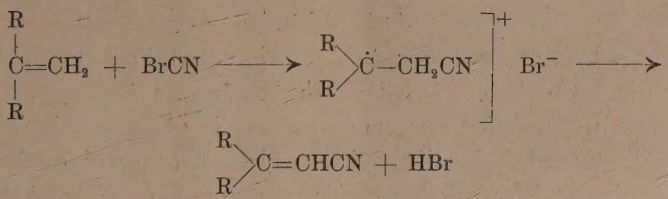
Es ist dieses also derselbe Vorgang wie bei der Substitution im Benzolkern. Wir können also sagen, daß Aethylene mit mäßig starker Positivierung, bei denen das gebildete Carbeniumsalz freiwillig unter Abspaltung von HX, d. h. unter Substitution am β-C-Atom zerfällt, aromatischen Charakter haben. Es ist nicht das Vorliegen eines Ringes die unerläßliche Voraussetzung für den aromatischen Zustand, vielmehr die mäßig starke Positivierung des

α-C-Atoms in einem ungesättigten System, wobei allerdings die Substitution am Benzolkern wegen der leichten Zugänglichkeit und der technischen Wichtigkeit eine überragende Bedeutung einnimmt.

Von den Substitutionsreaktionen wurden bis jetzt untersucht die Halogenisierung[2]), die Nitrierung[3]), die Friedel-Crafts'sche Reaktion[4]), die Kupplung mit Diazoniumsalzen[5]) und die Nitrosierung[6]).

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, die Einwirkung von Bromcyan und Jodcyan auf einseitig positivierte Aethylene zu untersuchen. Dabei ließ sich nach dem bisher Gesagten erwarten, daß die Reaktion folgendermaßen verlaufen würde:

Daß das Brom die Rolle eines Anions übernehmen würde, ließ sich aus der Tatsache erwarten, daß Brom weitaus leichter negative Ionen bildet als der Cyanrest. Bei den stark positivierten Aethylenen würde die Reaktion beim ionoiden Carbeniumsalz stehen bleiben. Bei den schwach positivierten Aethylenen würde Säureabspaltung eintreten, und ungesättigte Nitrile würden zurückbleiben:



Die Beständigkeit der ionoiden Carbeniumsalze würde abhängen von dem Grad der Positivierung der Aethylene. Der Umsatz mit Jodcyan wurde ebenfalls in der angedeuteten Richtung erwartet, nur daß Jodwasserstoff abgespalten würde.

Mit Bromcyan wurden folgende Aethylene zur Reaktion ge-

---

2) P. Pfeiffer u. R. Wizinger, Ann. 461, 132 (1928/29).
3) J. Bulich, Diss., Bonn 1933.
4) M. Coenen, Diss., Bonn 1935.
5) B. Cyriax, Diss., Bonn 1936.
6) K. Meßner, Diss., Bonn 1936.

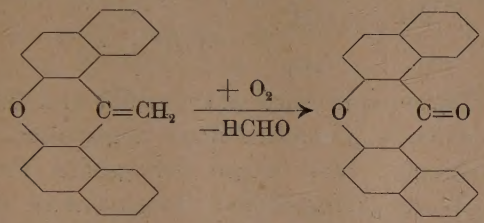
bracht: Diphenyläthylen, Diveratryläthylen, Diansyläthylen, Anisylphenyläthylen, Methylendinaphtoxanthen, Dimethylaminodiphenyläthylen, Tetramethyldiaminodiphenyläthylen und 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin; außerdem die Aethylene aus N-methylchinaldin-methylsulfat, N-phenyl-2-methyl-4,6-diphenylpyridiniumperchlorat, 2-Methylbenzopyrylium-eisenchloriddoppelsalz und 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsufloacetat. Bezüglich der Darstellung der Aethylene sei auf die im experimentellen Teil geschriebenen Methoden verwiesen. Die Umsetzungen wurden immer unter vergleichbaren Bedingungen vorgenommen, nämlich in Benzol oder Aether bei gewöhnlicher Temperatur. Bezüglich der Einzelheiten sei auch hier auf den experimentellen Teil verwiesen.

Beim Diphenyläthylen, Anisylphenyläthylen, Dianisyläthylen und Diveratryläthylen gelang es nicht, irgendeine Einwirkung von Bromcyan festzustellen. Vor allen Dingen wurde in keinem Fall das Auftreten von Farbe beobachtet, was auf die Bildung eines Methylcarbeniumsalzes schließen ließe. Trotz mannigfacher Änderungen der Versuchsbedingungen — Änderung der Konzentration, des Lösungsmittels, der Reaktionstemperatur — wurde beim Aufarbeiten des Gemisches stets das unveränderte Aethylen zurückerhalten.

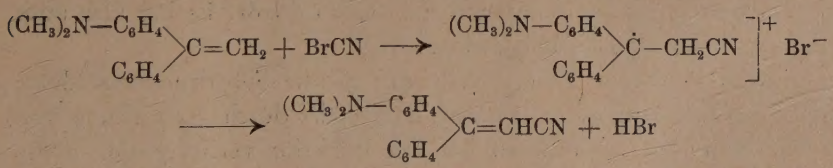
Beim Methylendinaphtoxanthen wurde ebenfalls keinerlei Farberscheinung beobachtet. Wurde nach 20-tägigem Stehen das Benzol, in dem die Reaktion vorgenommen wurde, abgedampft, so zeigte der zurückbleibende kristalline Niederschlag allerdings einen Schmelzpunkt von 194°. Der Mischschmelzpunkt mit dem reinen Aethylen, das bei 154° schmilzt, zeigte eine Depression von 30°. Das erhaltene Produkt erwies sich nach den Eigenschaften und den Analysenergebnissen mit dem von Bender[7]) und K. Messner[8]) beschriebenen Dinaphtoxanthen identisch. Ein Versuch, in dem das Methylendinaphtoxanthen 10 Tage in Benzol an der Luft stehen gelassen wurde, führte wie der Mischschmelzpunkt und die Eigenschaften ergaben, zu demselben Xanthon, die benzolische Lösung 10ch intensiv

7) B. 19, 2267, 1886.
8) Diss., Bonn 1936.

nach Formaldehyd. Es handelte sich also bei dem aus dem Umsatz von Methylendinaphtoxanthen mit Bromcyan erhaltenen Produkt ebenfalls nicht um eine Einwirkung von Bromcyan auf das Aethylen, sondern lediglich um eine Autoxydation des Aethylens durch den Sauerstoff der Luft:

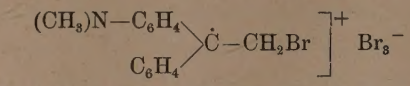


Beim Zusammengehen der farblosen benzolischen bzw. ätherischen Lösung von Dimethylaminodiphenyläthylen mit einer solchen von Bromcyan wurde eine sofortige intensive Rotbraunfärbung beobachtet. Da sich nach 8-tägigem Stehen kein Niederschlag abgeschieden hatte, wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. Der Rückstand war ein verunreinigter Kristallbrei, aus dem nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol schwach gelbgefärbte Nadeln gewonnen wurden. Die Lösungseigenschaften des Körpers (siehe exp. Teil) zeigten, daß es sich bei dem Körper nicht um ein Salz handeln konnte. Es ließen sich weder Cyan- noch Bromionen nachweisen. Es mußte also das Cyansubstitutionsprodukt, im Sinne des oben angenommenen Reaktionsmechanismus, erwartet werden:



Die Analysen ergaben jedoch die Summenformel $C_{16}H_{15}NBr$. Es hatte also statt der erwarteten Cyansubstitution eine Bromsubstitution stattgefunden. Der Körper wies fas dieselben Eigenschaften auf wie das unveränderte Aethylen. Mit Eisessig bildet sich allerdings das intensiv gefärbte Carbeniumsalz nicht so leicht. Bis sich die Farbe einstellt dauert es einige Minuten.

Um die Konstitution des Bromsubstitutionsproduktes vollkommen sicher zu stellen, wurde es noch auf einem zweiten Weg dargestellt, indem auf ein Mol Aethylen 2 Mol Brom zur Einwirkung gebracht wurden. Dabei bildet sich zuerst ein intensiv rotviolettes Tetrabromid, dem folgende Formel zukommt:



Aus dem Tetrabromid wird mit Pyridin und Kalilauge HBr und das perbromidartig gebundene Brom abgespalten. Die Darstellung des Tetrabromids muß wegen der großen Empfindlichkeit unter völligem Feuchtigkeitsausschluß vorgenommen werden. Das aus dieser Reaktion erhaltene Substitutionsprodukt erwies sich identisch mit dem Reaktionsprodukt, das aus dem Umsatz des Aethylens mit Bromcyan erhalten wurde.

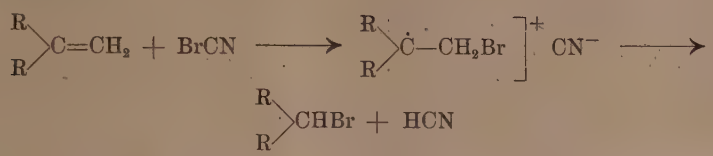
Genau dasselbe Ergebnis wurde erzielt beim Umsatz von Tetramethyldiaminodiphenyläthylen mit Bromcyan. Beim Zusammengeben der beiden Komponenten in Benzol bzw. Aether tritt sofort eine intensiv grüne Farbe auf. Der sich abscheidende, ölige, intensiv gefärbte Niederschlag konnte nicht gereinigt werden. Nach Entfernen des Niederschlages und Einengen der Lösung im Vakuum blieben schwach gelbgrüne Kristalle zurück, in denen analog wie beim Reaktionsprodukt aus Dimethylaminodiphenyläthylen und Bromcyan weder Brom- noch Cyan-Ionen nachzuweisen waren. Die Analyse des Körpers ergab die Summenformel $C_{18}H_{21}N_2Br$. Es hat also auch hier das Bromcyan bromierend gewirkt.

Auch in diesem Falle wurde das gleiche Substitutionsprodukt, um seine Konstitution zu sichern, dargestellt durch Einwirkung von 2 Mol Brom auf 1 Mol Aethylen. Die Reaktion verlief genau so wie beim Dimethylaminodiphenyläthylen. Das Tetrabromid ist intensiv blaugrün gefärbt. Die Abspaltung der Säure erfolgte in derselben Weise. Die beiden erhaltenen Körper erwiesen sich ebenfalls als identisch.

Mit Eisessig bildet das Bromierungsprodukt, wie das unsubstituierte Aethylen, augenblicklich ein tiefblaues Methylcarbeniumsalz.

Während beim Dimethylaminodiphenyl-β-bromäthylen die abschwächende Wirkung des Brom auf die Anlagerungsfähigkeit des β-C-Atoms für Protonen, wie betont, deutlich in Erscheinung trat, ist diese abschwächende Wirkung hier durch die stärkere Positivierung mit 2 Dimethylamino-Gruppen im wesentlichen wieder aufgehoben.

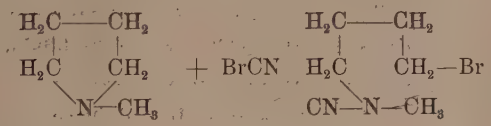
Bei der Umsetzung von Tetramethyldiaminodiphenyläthylen und Dimethylaminodiphenyläthylen mit Bromcyan hat der Reaktionsverlauf entgegen der Annahme, nicht zu einer Cyansubstitution geführt, sondern zu einer Bromsubstitution. Das Reaktionsschema ist folgendes:



Daß die Reaktion über das Carbeniumsalz gegangen ist, geht hervor aus der Tatsche, daß in beiden Fällen das Auftreten von intensiver Farbe beobachtet wurde. Aus diesem Reaktionsverlauf folgt, daß trotz der weitaus größeren Tendenz des Brom, negative Ionen zu bilden als der Cyanrest, nur eine äußerst geringe Neigung des β-C-Atoms vorhanden ist, die Cyangruppe nichtionoid zu addieren.

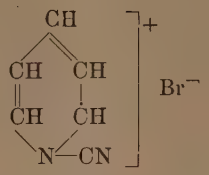
Wie nachträglich beim Studium der Literatur festgestellt wurde, hat Shimidzu[9]) bei der Einwirkung von Bromcyan auf Antipyrin ebenfalls ein Bromsubstitutionsprodukt, Bromantipyrin erhalten.

Im Gegensatz zu der geringen Neigung des C-Atoms den Cyanrest zu addieren wird CN vom Stickstoff und vom Schwefel relativ leicht addiert. Es sei an die Einwirkung von BrCN an tertiären Stickstoff erinnert, die folgendermaßen verläuft:

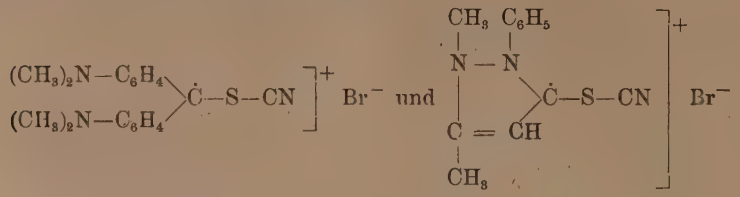


9) C. 1926, 2718.

Außerdem sei daran erinnert, daß Bromcyan mit Pyridin folgende Verbindug gibt:



Bei der Einwirkung von Bromcyan auf Thiopyrin und Tetramethyldiaminothiobenzophenon, die von M. Heilmann[10]) untersucht wurde, wurden ebenfalls Verbindungen vom Typ $R_2{=}R \cdot \text{-S-CN}]^+Br^-$ erhalten, nämlich die Verbindungen:

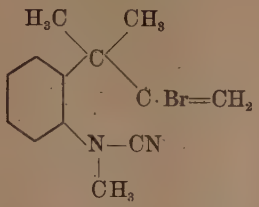


Beim Anlagerungsprodukt von Bromcyan an Thiopyrin wurde Brom quantitativ von M. Heilmann als Ion nachgewiesen; beim Anlagerungsprodukt von Bromcyan an Tetramethyldiaminothiobenzophenon wurde das ionoide Brom von mir (siehe exp. Teil) qualitativ einwandfrei nachgewiesen.

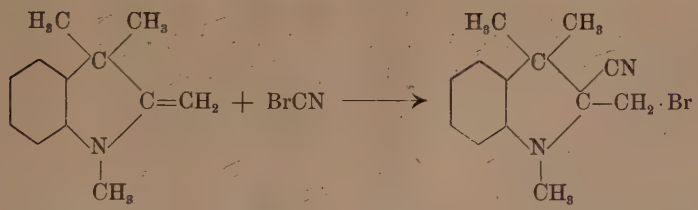
Einen ganz anderen Verlauf vernahm die Einwirkung von Bromcyan auf 1,3,3,-Trimethyl-2-methylenindolin. Die Reaktion verlief in Benzol sowie in Aether sehr glatt unter schwacher Wärmeentwicklung mit guter Ausbeute. Das erhaltene farblose Reaktionsprodukt war relativ rein zu erhalten. Die Analysen ergaben Werte, die auf die Summenformel $C_{13}H_{15}N_2Br$ stimmten, also auf einen Körper, in dem Bromcyan an das Aethylen addiert worden ist. Sowohl CN wie Br konnten nicht als Ionen nachgewiesen werden. Gegen die Annahme, daß es sich bei dem Reaktionsprodukt um eine Anlagerung des CN an den tertiären Stickstoff und des Br

10) Diss., Bonn 1937.

an das α-C-Atom der Methylengruppe unter Ringöffnung handele, sprach die Tatsache, daß das Produkt sich nur sehr langsam mit KOH umsetzte. Nach ½stündigem Kochen mit KOH in Methanol war, wie der Schmelzpunkt zeigte, noch keine Veränderung des Reaktionsproduktes eingetreten. Bei einer Verbindung der Konstitution:

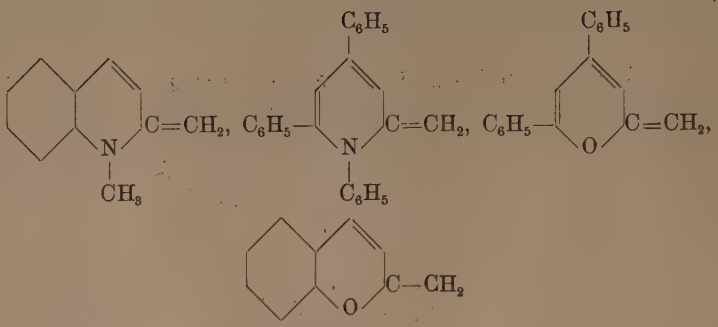


müßte unter diesen Bedingungen Verseifung und Spaltung der Cyanamidgruppe eintreten. Es ist daher anzunehmen, daß eine nichtionoide Addition an der Aethylendoppelbindung stattgefunden hat:



Das Produkt ließ sich glatt bromieren unter starker Bromwasserstoffentwicklung, und zwar wurden pro Mol 4 Atome Brom verbraucht. Die Analysen stimmen auf die Formel $C_{13}H_{13}N_2Br_3$. Es sind also im Benzolkern 2 H-Atome durch Br ersetzt worden. Mit Jod trat keine Substitution ein.

Es wurden nun noch mit einigen stark positivierten Aethylenen Versuche durchgeführt, nämlich mit den Aethylenen, welche dem N-Methylchinaldinium-methylsulfat, dem N-Phenyl-2-methyl- 4,6-diphenyl-pyridinium-perchlorat, dem 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsulfoacetat und dem 2-Methylbenzopyrylium-eisenchloridoppelsalz entsprechen, also mit den Verbindungen:



Diese Aethylene sind so stark positiviert, daß sie in freiem Zustand unbeständig sind und an der Luft unter Dunkelfärbung rasch verharzen. Sie müssen daher sofort nach der Darstellung — durch Zusatz von Alkali zu den Methylcarbeniumsalzen — in Benzol aufgenommen und zur Reaktion gebracht werden. Beim Umsatz mit Bromcyan wurde in keinem Fall ein reines, einheitlichs Produkt erhalten. Beim Zusammengeben der Komponenten trat immer sofort eine intensive Dunkelfärbung ein, und es schieden sich nach kurzer Zeit Niederschläge ab, die sich nicht reinigen ließen. Im Falle des Aethylens aus Chinaldinsalz wurde nachgewiesen, daß sowohl ionoides CN wie ionoides Br vorhanden war, die Reaktion war also nicht einheitlich verlaufen.

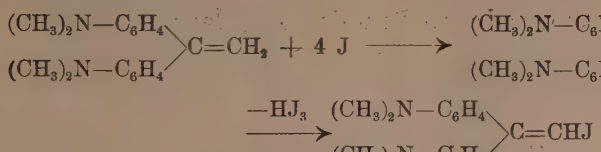
Anschließend wurde das Verhalten des Jodcyans gegen die gleichen Aethylene untersucht. Auch hier ergab sich, daß die schwach positivierten Aethylene, nämlich Diphenyläthylen, Anisylphenyläthylen, Dianisyläthylen und Diveratryläthylen nicht in Reaktion traten. Bei den stärker positivierten war dagegen eine Einwirkung deutlich zu beobachten.

Die Umsetzungen mit den äußerst stark positivierten Aethylenen, die aus den Methylcarbeniumsalzen mit Kalilauge in Freiheit gesetzt werden müssen, verliefen wie mit Bromcyan sehr heftig, führten aber auch hier nicht zu definierten Produkten.

Die Umsetzung von Tetramethyldiaminodiphenyläthylen unterschied sich von der mit Bromcyan, daß kein Substitutionsprodukt gefaßt werden konnte. Beim Zusammengeben der Komponenten

schied sich ein intensiv grüner Niederschlag ab, der das erwartete ionoide Zwischenprodukt darstellen dürfte. Trotz vielfältiger Änderungen der Versuchsbedingungen (Temperatur, Zeit, Konzentration) gelang es nicht, ein einheitliches Farbsalz zu erhalten. Ebenfalls scheiterte der Versuch trotz vieler Bemühungen, aus dem harzigen intensiv gefärbten Niederschlag ein Perchlorat darzustellen (vergl. exp. Teil), sowie durch Säureabspaltung das Substitutionsprodukt zu erhalten. In jedem Fall wurden nur harzige, uneinheitliche Körper erhalten, die sich nicht reinigen ließen und die darauf hinwiesen, daß die Reaktion nicht einheitlich verlaufen ist.

In diesem Zusammenhang wurde das Tetramethyldiaminodiphenyl-β-jodäthylen dargestellt, und zwar analog dem oben beschriebenen Bromäthylen aus Tetramethyldiaminodiphenyläthylen und 4 Atomen Jod mit anschließender Behandlung mit alkoholischem Kali in Pyridin:

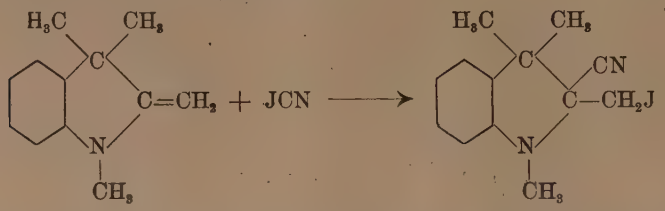


Die Verbindung bildet schwach gelbgrüne Nadeln, die sich oberhalb 122° zu zersetzen beginnen. Sie verhält sich ähnlich dem Bromsubstitutionsprodukt, ist aber gegen Säuredämpfe der Laboratoriumsluft empfindlicher als dieses (Dunkelfärbung).

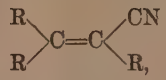
Beim Umsatz von Methylendinaphtoxanthen mit Jodcyan wurde ein in gelben Nadeln kristallisierender Körper erhalten, der erst über 370° unter Zersetzung schmilzt. Er enthält weder Stickstoff noch Jod. Die Analyse ergab Werte, die auf 21 C-Atome und 50-Atome hindeuten. Das Aethylen, das wie beim Umsatz mit Bromcyan nachgewiesen wurde, ohnehin einer starken Autoxydation unterliegt, schien sich unter dem Einfluß von Jodcyan weitgehend oxydiert zu haben. Eine Konstitutionsformel und der Verlauf der Reaktion konnten nicht ermittelt werden.

Beim Umsatz von Trimethylmethylen-indolin wurde ein Reak-

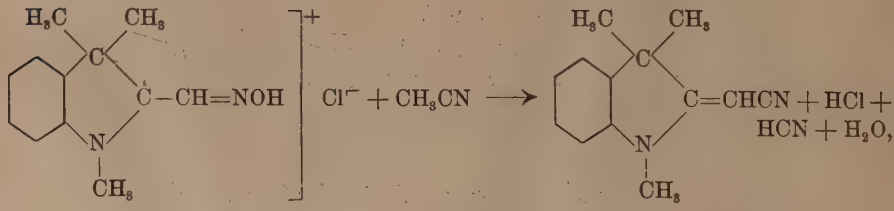
tionsprodukt erhalten, das dem Reaktionsprodukt aus dem Aethylen und Bromcyan vollkommen analog ist. Es entsteht jedoch nicht mit der gleich guten Ausbeute und ist weniger beständig. Die Summenformel stimmt auf ein Additionsprodukt von Jodcyan an das Aethylen. Da weder Jod noch Cyan ionoid nachgewiesen wurde, wurde für diese Reaktion dieselbe Formulierung angenommen wie bei der Umsetzung mit Bromcyan:

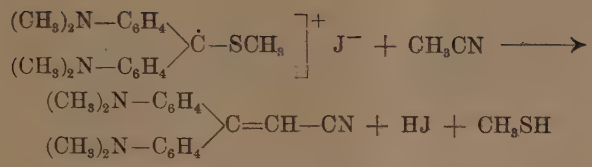


Da es nach den bisherigen Erfahrungen nicht möglich ist, aus einem Aethylen durch Umsatz mit Bromcyan oder Jodcyan zu ungesättigten Nitrilen folgender Konstitution zu gelangen:



wurde versucht, derartige Verbindungen in anderer Weise zu synthetisieren. Zunächst wurden Carbeniumsalze, die funktionelle Derivate von Carbonylverbindungen sind, mit Acetonitril und kondensierenden Agenzien zusammengebracht. Geeignete Carbeniumsalze dieser Art schienen zu sein das 1, 3, 3-Trimethyl-2-isonitrosomethylen-indolinium-chlorid (Anlagerungsprodukt von NOCl an Fischer-Base), sowie das Jodmethylat des Tetramethyldiaminothiobenzophenons. Es schien möglich, daß folgende Kondensationen eintreten würden.

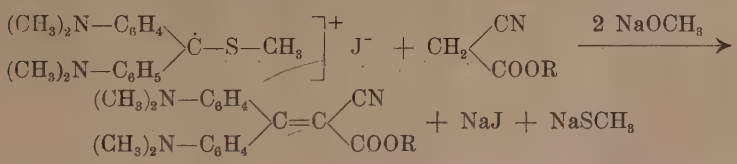




Es ergab sich jedoch, daß mit Acetonitril trotz weitgehender Abänderungen der Versuchsbedingungen (Pyridin, Methylat, Essigsäureanhydrid usw.) eine Kondensation nicht zu erzwingen war. Ergebnislos waren auch Versuche mit Benzylcyanid. Es wurden deshalb Kondensationsversuche mit Cyanessigester unternommen, da in diesem die Methylengruppe reaktionsfähiger ist als im Acetonitril.

Mit dem Indolinderivat konnte aber auch hier keine Kondensation erziehlt werden. Nach 6stündigem Kochen der Komponenten in abs. Methanol wurden die Ausgangsmaterialien unverändert zurückerhalten. Beim Arbeiten in Pyridin statt in Methanol wurde ein harziges Produkt erhalten, das nicht gereinigt werden konnte. Ein zweiter Ansatz in Methanol, dem noch die berechnete Menge Natriummethylat zugesetzt wurde, führte zu demselben Ergebnis, ebenfalls ein Versuch in Essigsäureanhydrid.

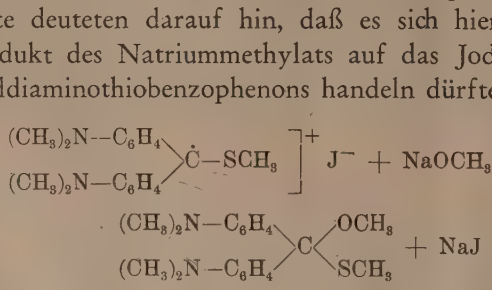
Dagegen führten die Kondensationsversuche mit dem Jodmethylat des Tetramethyldiaminothiobenzophenons zu dem gewünschten Erfolg und zwar beim Arbeiten in Methanol bei Gegenwart von Natriummethylat:



Zur Kondensation war Cyanessigsäureäthylester angewandt worden. Das Produkt mußte demnach die Summenformel $C_{22}H_{25}O_2N_3$ besitzen. Die Analysen ergaben jedoch die Summenformel $C_{21}H_{23}O_2N_3$. Dies entspricht einem Stoff, der eine CH_2-Gruppe weniger enthält, d. h. es hat eine Umesterung in Methanol stattgefunden.

Die Substanz bildet schöne, orangerote, derbe Nadeln vom Smp. 183°. Sie ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich. Acetatseide wird aus schäumendem Seifenbade in leuchtend gelben Tönen angefärbt. Die Farbe der Verbindung erklärt sich daher, daß das eine C-Atom der Methylengruppe durch die Dimethylanilinreste positiviert, das andere durch die Cyan- und Carboxmethylgruppe negativiert ist. Die Verbindung gehört zu der Klasse der Aethylenfarbstoffe[11]). Mit Schwefelsäure oder Eisessig tritt keine Halochromie ein. Diese Tatsache zeigt, daß bei diesem Körper die Tendenz des β-C-Atoms, Protonen zu addieren, durch den Einfluß der daran haftenden CN- und $COOCH_3$-Gruppe weitgehend herabgesetzt worden ist. Gegen Kalilauge ist die Verbindung sehr beständig. Nach 3stündigem Kochen auf dem Wasserbad in Methanol + Kalilauge kristallisierte der Körper unverändert aus.

Bei dem eben geschilderten Umsatz mit Cyanessigester entsteht ein zweites Produkt, welches in Methanol etwas schwerer löslich ist als das orangerote Kondensationsprodukt. Dieses zweite Produkt löst sich in Eisessig mit intensiv rotvioletter Farbe. Beim Erhitzen verschwindet die rotviolette Farbe innerhalb einiger Minuten und macht einer blaßgrünen Platz. Die Reinigung der Verbindung machte ziemliche Schwierigkeiten, da die Löslichkeitsunterschiede gering sind. Schließlich wurden Nadeln vom Smp. 146° erhalten, die aber immer etwas von der orangeroten Substanz enthielten. Die — infolge der Unreinheit des Produktes nicht völlig stimmenden — Analysenwerte deuteten darauf hin, daß es sich hier um ein Einwirkungsprodukt des Natriummethylats auf das Jodmethylat des Tetramethyldiaminothiobenzophenons handeln dürfte:

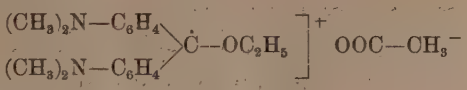


Tatsächlich wurde die gleiche Verbindung auch erhalten, aber

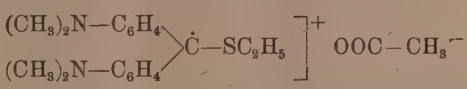
11) R. Wizinger, Org. Farbstoffe, Bonn 1933, S. 45 ff.

in größerer Reinheit und besserer Ausbeute, bei den Kondensationsversuchen mit Acetonitril und Benzylcyanid. Die beste Darstellungsmethode besteht im einfachen Umsatz von Jodmethylat des Thioketons mit Natriummethylat in absolutem Methanol bei gewöhnlicher Temperatur. Man arbeitet zweckmäßig in ziemlich großer Verdünnung, da sonst das Produkt nicht völlig rein wird (Gelbfärbung). Die reine Verbindung ist völlig farblos und schmilzt bei 152°. Der Mischschmelzpunkt mit dem gelben Nebenprodukt der Kondensation mit Cyanessigester liegt zwischen 146 und 152°. Die Substanzen sind also identisch. Mit Eisessig findet die gleiche eben beschriebene Farbreaktion statt. Bei dem reinen Körper sind die Analysenwerte exakt.

Madelung [12]) hat einen analogen Körper aus Natriumäthylat beschrieben. Das Verhalten in Eisessig erklärt Madelung damit, daß sich zuerst folgendes Salz bildet:



neben geringen Spuren folgenden Salzes:

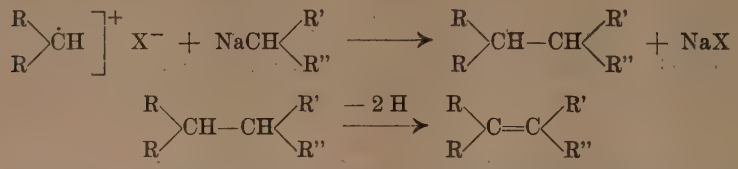


Beim Kochen wird das in größerer Menge gebildete Salz, das sich in Eisessig mit rotvioletter Farbe löst, zerstört unter Bildung von Michlerschem Keton, es bleibt dann nur noch die grüne Farbe des zweiten Salzes, das sich in sehr geringer Menge gebildet hat. Ganz entsprechend ist die Farbreaktion des von mir dargestellten Körpers zu deuten.

Madelung beschreibt sein Produkt als gelbe Kristalle. Die Verbindung war nicht völlig rein. Ein Stoff der angegebenen Konstitution kann nicht im Sichtbaren absorbieren. Auch ich erhielt unsere Verbindung leicht in gelber Form, wenn nicht ganz vorsichtig gearbeitet wurde.

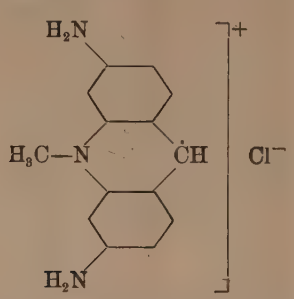
12) J. pr. 114, 1.

Zur Darstellung der ungesättigten Nitrile und von Aethylenderivaten, welche in β-Stellung andere negativierende Gruppen tragen (-CO-R, -$COOC_2H_5$ u. a.), sollte noch ein anderer Weg beschritten werden. Diarylcarbeniumsalze sollten mit Verbindungen mit aktiven Methylengruppen bzw. deren Natriumsalzen zu Aethanen kondensiert, und diese Aethane mit Bleitetraacetat oder Chinon zu den Aethylenen dehydriert werden.



Es sei vorausgeschickt, daß die Dehydrierung bisher nicht gelungen ist, dagegen war es möglich, in der beabsichtigten Weise einige Aethanderivate zu synthetisieren.

Als Diarylcarbeniumsalz wurde zunächst das Trypaflavin angewandt, welches als Diaminodiphenylcarbeniumsalz mit Ringschluß durch -NCH_3- aufzufassen ist:

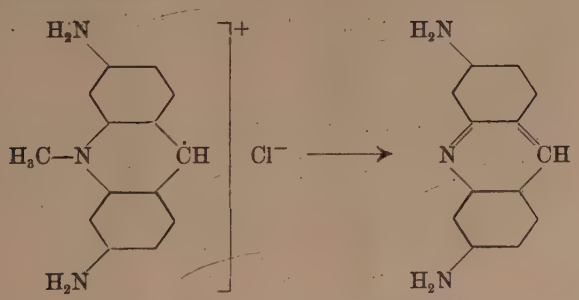


Es wurde in Methanol mit Cyanessigester, Acetessigester und Malonester unter Zusatz der berechneten Menge Natriummethylat bzw. KOH zur Reaktion gebracht. Bei allen diesen Umsetzungen entstanden jedoch nicht die erwarteten Aethanderivate, sondern ein gelber, in Methanol schwer löslicher Körper, der sich aus heißem Wasser umkristallisieren ließ. Die Analyse der kristallisierten Substanz ergab die Summenformel $C_{13}H_{15}O_0N_3$; durch Erhitzen im

Vakuum auf 140° verlor sie annähernd 2 Mol Wasser. Die Formel ist also aufzulösen in $C_{13}H_{11}N_3 + 2\ H_2O$. Diese Formel ist die des Diaminoacridins und zwar müßte entsprechend der Entstehung aus dem Trypaflavin das 3,6-Diaminoacridin vorliegen. Dieses ist bereits von Benda beschrieben worden.[13]) Es ist in Eigenschaften und Schmelzpunkt identisch mit dem hier vorliegenden Produkt.

Um die Konstitution des erhaltenen Diaminoacridins vollkommen sicher zu stellen, wurden sowohl vom Acridin wie vom Trypaflavin die Perchlorate und die Sulfate hergestellt. Die Sulfate wurden analysiert und entwässert (vergl. exp. Teil). Die Ergebnisse der Analysen bestätigen die Behauptung, daß es sich um das Diaminoaridin handele bei dem erhaltenen Produkt.

Das Sulfat des Diaminoacridins kristallisiert mit 3½ Mol Wasser, das Sulfat des Trypaflavins mit 2½ Mol Wasser und zeigt auch deutliche Unterschiede in der Löslichkeit. Es hat somit durch die Einwirkung des Methylats bzw. der Kalilauge auf das Trypaflavin Abspaltung der Methylgruppe an dem den Ring schließenden N-Atom stattgefunden:

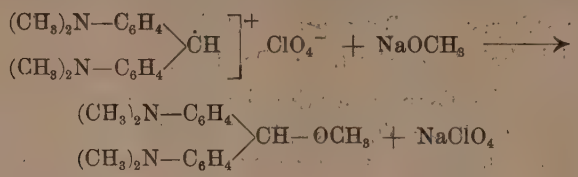


Nunmehr wurden Kondensationsversuche durchgeführt mit Tetramethyldiaminodiphenylcarbeniumperchlorat. Dieses Perchlorat ist bequem zugänglich durch Auflösen von Tetramethyldiaminobenzhydrol in Eisessig, wobei das tiefblaue Tetramethyldiaminodiphenylcarbeniumacetat entsteht, welches sich mit Natriumperchlorat glatt zum Tetramethyldiaminodiphenylcarbeniumperchlorat umsetzt. Es

13) Ber. 45, 1791 (1912).

bildet blauglänzende Nadeln, welche in Eisessig nur wenig löslich sind.

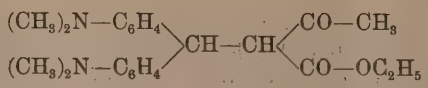
Wurde das Perchlorat mit Cyanessigester und Natriummethylat in absolutem Methanol zusammengebracht, so entstand eine farblose Verbindung, deren Analyse die Summenformel $C_{18}H_{24}ON_2$ ergab. Die gleiche Verbindung wurde erhalten, wenn das Perchlorat mit Methylat allein behandelt wurde. Es hatte keine Kondensation mit dem Cyanessigester, sondern lediglich Bildung des Methyläthers des Tetramethyldiaminobenzhydrols stattgefunden:



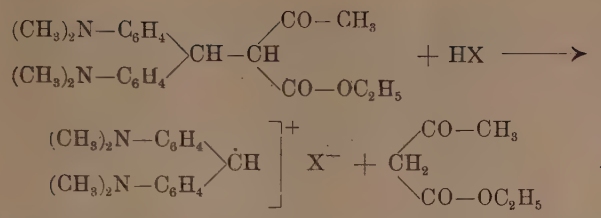
Von Eisessig wird dieser Aether in der Hitze rasch zum tiefblauen Carbeniumacetat aufgespalten.

Kondensationsversuche mit der isolierten Natriumverbindung des Cyanessigesters in Pyridin, Benzol, Toluol und Xylol führten ebenfalls zu keinem Ergebnis.

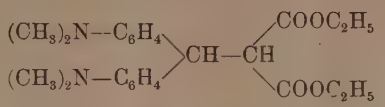
Der Umsatz des Carbeniumperchlorats mit Acetessigester und Natriummethylat in Methanol führte ebenfalls zu der ätherartigen Verbindung, die beim Umsatz des Cyanessigesters erhalten wurde. Dagegen wurde bei einem Versuch mit der isolierten Natriumverbindung des Acetessigesters in guter Ausbeute der erwartete Körper erhalten:



Das Aethan ist eine durchaus stabile Verbindung vom Schmelzpunkt 131°. Aus Zusatz von Säuren, und zwar auch von Eisessig wird bemerkenswerterweise die Aethanbindung aufgespalten. Dabei entsteht wieder, wie an der Farbe im Spektroskop zu erkennen ist, das ursprüngliche Carbeniumsalz und Acetessigester:

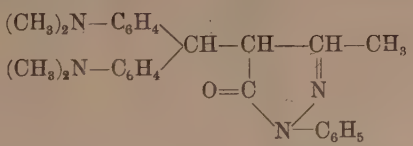


Das entsprechende Ergebnis wurde erzielt beim Umsatz von Tetramethyldiaminodiphenylcarbeniumperchlorat mit Malonester. In Methanol entstand das ätherartige Produkt aus der Einwirkung von Methylat. In Pyridin mit der isolierten Natriumverbindung des Malonesters dagegen das erwartete Aethan:



Es sind farblose Kristalle vom Smp. 128°, die in guter Ausbeute entstehen. Auch hier wird die Aethanbindung durch Säuren glatt aufgespalten.

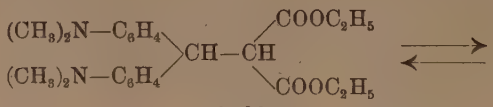
Besonders glatt verlief die Kondensation mit Phenylmethylpyrazolon. In diesem Fall war es nicht nötig, in Pyridin zu arbeiten, die Kondensation gelingt bereits in Methanol auf Zusatz von Kalilauge. Dieses Aethanderivat, dem die Struktur:



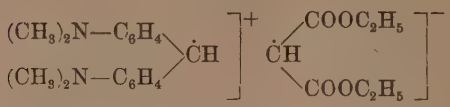
zuzuschreiben ist, ist naturgemäß auch farblos. Es wird, wie die beiden eben besprochenen Verbindungen, durch Säuren leicht aufgespalten.

Diese leichte Sprengung der Aethanbindung unter Salzbildung erklärt sich daraus, daß das α C-Atom stark positiviert ist. Das β C-Atom ist in diesen Verbindungen durch die -CO-R-Gruppen negativiert. Es besteht also ein elektrischer Gegensatz zwischen den beiden Aethankohlenstoffatomen. Die Verbindungen sind zwar

bei gewöhnlicher Temperatur nichtionoid und farblos, doch bedarf es nur des Erhitzens in einem die Ionisation fördernden Lösungsmittel, damit die Aethanbindung aufionisiert unter Auftreten der intensiv blauen Carbeniumsalzfarbe. Dieses ist der Fall z. B. in Chlorbenzol. In der Kälte lösen sich die Verbindungen farblos, aber in der Hitze werden die Lösungen tiefblau, und beim Abkühlen geht die Farbe wieder zurück. Es vollzieht sich folgender umkehrbare Prozeß:

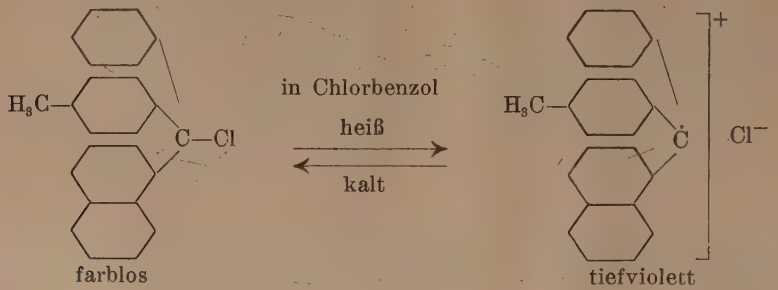


farblos



tiefblau

Dieses reversible Aufionisieren einer Aethanbindung ist grundsätzlich der gleiche Vorgang, wie das von W. Dilthey aufgefundene reversible Aufionisieren einer Kohlenstoff-Chlorbindung in bestimmten Triarylchlormethanen:



Experimenteller Teil

I. AUSGANGSMATERIALIEN.

Diphenyläthylen.

Das Aethylen wird nach Angaben von M. Coenen[1]) dargestellt, welche sich an die Methoden von A. Klages[2]) und H. Kaufmann[3]) anlehnen, durch Umsatz von Phenylmagnesiumbromid mit Acetophenon.

Anisylphenyläthylen.

Nach der etwas abgeänderten Vorschrift von S. Skraup und L. Freundlich[4]) werden 37 g Acetylanisol in 45 ccm trocknem Benzol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man eine Grignardlösung aus 38,5 g Brombenzol und 6,45 g Magnesium in 90 ccm Aether. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch mit Eis zersetzt und die Benzol-Aetherschicht abgetrennt. Nach Trocknen mit Chlorcalcium und 2stündigem Durchleiten von trocknem Chlorwasserstoff wird mit Sodalösung gewaschen. Dann wird über Chlorcalcium getrocknet und das Lösungsmittel eingedampft. Der Rückstand wird mit etwas Essigsäureanhydrid erwärmt und dann mit Wasser verdünnt. Das sich abscheidende Aethylen wird aus Aethanol umkristallisiert. Ausbeute 26 g, Smp. 76°.

Acetylanisol.

Nach Vorschrift von S. Skraup und L. Freundlich[5]) und Fr. Strauß[6]) werden 100 g Aluminiumchlorid in einem mit Kühler und Tropftrichter versehenen Kolben mit 125 g Schwefelkohlenstoff

1) Diss. Bonn 1935.
2) Ber. 35, 2646, 1902.
3) Ph. Ch. 55, 557, 1906.
4) An. 431, 255, 1923.
5) An. 431, 255, 1923.
6) An. 377, 139, 1910.

überschichtet und unter Eiskühlung mit 59 g Acetylchlorid versetzt. Wenn die sofort einsetzende Reaktion zu Ende ist, tropft man 42,5 g Anisol so zu, daß die Flüssigkeit in gelindem Sieden bleibt. Man läßt unter öfterem Schütteln eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen, erhitzt noch 10 Minuten auf 30 — 40°, gießt die obere Schicht ab und zersetzt die tief violette untere mit Eis. Der Aetherauszug wird gut mit Natronlauge gewaschen und das nach Verdampfen des Aethers erhaltene Produkt direkt fraktioniert. Der von 250 — 270° übergehende Anteil ist reines Keton, das beim Erkalten erstarrt. Ausbeute 37 g.

Dianisyläthylen.

30 g Chloracetal und 43 g Anisol werden nach einer Vorschrift von H Corr[7]) stark gekühlt und tropfenweise zu einer Mischung von 113 ccm Eisessig und 113 ccm konz. Schwefelsäure zugegeben, die sich in einem Eiskochsalzbad befinden. Es muß ständig gerührt werden, dabei darf die Temperatur 0° nicht übersteigen.Nach dreistündigem Rühren läßt man eine halbe Stunde stehen, während der sich die Reaktionsmasse entmischt. Die obere Schicht wird abgetrennt die untere mit Aether ausgezogen. Der Aetherauszug wird mit der ersten Schicht vereinigt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium werden Aether und Anisol abgedampft. Der Rückstand wird in Methanol gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 40 g Kalilauge in 200 ccm Methanol und erhitzt 3 Stunden lang zum Sieden. Das Aethylen beginnt bereits während des Siedens sich kristallin abzuscheiden. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Ausbeute 16 g. Smp. 145°.

Dimethylaminodiphenyläthylen.

Dimethylaminodiphenyläthylen wird gewonnen[8]) durch Einwirkung von Methylmagnesiumbromid auf Dimethylaminobenzophenon.

---

7) Diss. Bonn 1932.

8) Fr. I 44 DRP 41 751.

Das Dimethylaminobenzophenon wird erhalten durch Umsatz von Dimethylanilin mit Benzanilid und Phosphoroxychlorid.

Die Darstellung des Dimethylaminodiphenyläthylens entspricht derjenigen des Tetramethyldiaminodiphenyläthylens in allen Einzelheiten. Ausbeute aus 29 g Dimethylaminobenzophenon 21 Dimethylaminodiphenyläthylen. Farblose Blättchen (aus Methanol). Smp. 56 — 57°.

Methylbromid.

Die Darstellung von Methylbromid geschieht nach der Vorschrift von A. Bygdén[9]). Die Vorschrift wird dahingehend abgeändert, daß 130 g Kaliumbromid in 155 ccm Wasser gelöst werden, und zu der Lösung 70 g Kaliumbromid fein pulverisiert zugegeben werden. Dazu läßt man unter Kühlung das Gemisch von 400 g Schwefelsäure und 300 g Methanol langsam hinzufließen. Dabei fällt das in Lösung befindliche Kaliumbromid in ganz fein verteilter Form aus, wodurch eine höhere Ausbeute an Methylbromid erzielt wird.

Tetramethyldiaminodiphenyläthylen.

Die Darstellung des Aethylens stellt eine wesentliche Verbesserung[10]) der Vorschrift von H. Freund und Mayer[11]) dar. Das nach der geänderten Vorschrift von A. Bygdéen sich bildende Methylbromid wird sofort ohne vorherige Kondensation zur Herstellung der Gignardlösung verwandt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden reguliert, indem man zwischen die Methylbromidapparatur und das Reaktionsgefäß einen Dreiwegehahn einschaltet, um den Überschuß des Methylbromids evtl. in einer Ampulle abfangen zu können. Die Methylbromidapparatur wird mit den zur Erzeugung von 250 g Methylbromid hinreichenden Mengen beschickt. Das Methylbromid strömt in 1000 ccm Aether, welche sich über 62,5 g Magnesiumspänen befinden. Nach Beendigung der Reaktion wird

9) J. pr. 83, 422, 1911.
10) Siehe hierzu M. Coenen, Diss. Bonn 1935.
11) Ber. 39 I 1117, 1906.

der Aether völlig abgedampft (Vorsicht) und durch das gleiche Volumen trockenen Benzols ersetzt. Sodann werden 125 g Michlers Keton in 150 ccm Benzol aufgeschlämmt und hinzugegeben, und das Ganze 4 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Es wird über Nacht stehen gelassen. Am anderen Morgen wird mit Eis und konz. Salzsäure zersetzt, wobei sich das salzsaure Salz des Aethylens bildet, das mit Ammoniak aus der salzsauren Lösung in ziemlich reiner Form abgeschieden wird. Umkristallisieren aus Benzol. Farblose Blättchen vom Smp. 126—127°. Ausbeute 90 g.

2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsulfoacetat.

Die Verbindung wird dargestellt nach W. Schneider[12]) aus Acetophenon, Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Angaben in der Dissertation von A. Bellefontaine, Bonn 1935, S. 28 verwiesen. Die Ausbeuten erreichen bis zu 60%, sind aber sehr schwankend. Trotz sehr zahlreicher Variationen ist es bis jetzt nicht gelungen, die Ursache für dieses Wechseln der Ausbeute zu ermitteln.

N-Methylchinaldinium-methylsulfat.

Zu einer Lösung von 30 g frisch destilliertem Dimethylsulfat in 150 ccm wasserfreiem Benzol wird ein Gemisch von 30 g Chinaldin und 120 ccm Benzol gegeben. Man erhitzt 2 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten scheidet sich das Methylchinaldinmethylsulfat kristallin ab, das abgesaugt und aus Aethanol umkristallisiert wird. Ausbeute quantitativ Smp. 155 bis 156°. (Vgl. Diss. Bellefontaine, Bonn 1935.)

N-Phenyl-2-methyl-4,6-diphenylpyridiniumperchlorat.

55 g 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsulfoacetat werden, nach Angaben von A. Bellefontaine[13]), in 200 ccm Methanol gelöst und mit einem Überschuß von Anilin 15 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird in 500 ccm Wasser gegossen und 12 Stun-

12) Ber. 54 III 2289, 1921.
13) Diss. Bonn 1935.

den stehen gelassen. Dann wird von evtl. abgeschiedenen Harzen abfiltriert und aus dem Filtrat das Perchlorat mit 20%iger Überchlorsäure gefällt. Das Perchlorat wird 2mal aus heißem Methanol umkristallisiert. Ausbeute 50%. Weiße Nadeln, Smp. 288°.

2-Methylbenzopyrylium-eisenchloriddoppelsalz.

Nach den von O. Riester[14]) wesentlich verbesserten Vorschriften von H. Decker und T. Fellenberg[15]) werden 10 g Methylcumarketon in Portionen von 1 g unter Schütteln in 60 ccm Phosphoroxychlorid eingetragen. Die klare Lösung wird 30 Minuten am Steigrohr auf dem Wasserbad erwärmt. Das Ende der Reaktion zeigt sich durch Aufhören der HCl-Entwicklung an. Das überschüssige Phosphoroxychlorid zerstört man durch Zugabe von 60 ccm halbkonzentrierter Salzsäure, die langsam zugetropft wird. Danach verdünnt man mit 120 ccm derselben Salzsäure, läßt erkalten und filtriert vom Farbstoff ab. Nun fällt man fraktioniert mit einer Lösung von $FeCl_3$ in halbkonzentrierter Salzsäure bis die Fällung rein gelb ist und gibt dann einen Überschuß von $FeCl_3$-Lösung hinzu. Der Niederschlag wird filtriert, mit halbkonz. Salzsäure gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: aus 25 g Methylcumarketon 18 g Eisenchloriddoppelsalz.

Methylcumarketon.

Methylcumarketon wurde dargestellt durch Kondensation von Salicylaldehyd mit Aceton in alkalischer Lösung nach Angaben der Dissertation von O. Riester, Bonn 1937, die sich auf die Vorschriften von C. D. Harris[16]) stützen.

1,3,3,-Trimethyl-2-methylenindolin.

1,3,3,-Trimethyl-2-methylenindolin wurde uns freundlicherweise von der I. G. Farbenindustrie A.G. Leverkusen zur Verfügung gestellt.

---

14) Diss. Bonn 1937.
15) An. 356, 299, 1907 und An. 364, 22, 1908.
16) Ber. 24, 3180, 1891.

Diveratryläthylen.

Diveratryläthylen wurde uns freundlicherweise von Fräulein Dr. A. Grüne, Velbert, überlassen.

Das Aethylen wurde nach einer Vorschrift von Herrn Dr. Knipp und Herrn S. Kraemer dargestellt. Ihre Veröffentlichung wird an anderer Stelle erfolgen.

Bromcyan.

Bromcyan wurde dargestellt nach einer von K. H. Slotta[17]) angegebenen Methode. Die Darstellung gelingt nur mit dem in der Literatur angegebenen Ansatz. Jedenfalls muß der Ansatz so groß sein, daß das Brom sich bequem mechanisch rühren läßt, weil eine lokale Überhitzung beim Zutropfen der Kaliumcyanidlösung unter allen Umständen vermieden werden muß.

1,3,3-Trimethyl-2-isonitrosomethyl-indolinium-chlorid.

Nach Angabe von O. Riester[18]) werden 39 g frisch destilliertes 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin mit 150 ccm Toluol gemischt und unter starkem Rühren in Eis-Kochsalz mit einer Mischung von 15 g Nitrosylchlorid und 40 ccm Toluol versetzt. Das sich bildende braune Pulver wird abgesaugt, mit Benzol verrieben, filtriert und im Vakuum getrocknet. Dann wird es aus wenig Methanol umkristallisiert. Gelbbraunes Pulver. Smp. 197°.

Tetramethyldiaminodiphenyl-methylmerkaptocarbeniumjodid.

Reines, aus Benzol umkristallisiertes Tetramethyldiaminothiobenzophenon wird nach einer Vorschrift von O. Baither[19]) mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbad erwärmt. Es tritt sofort eine tiefgrüne Färbung ein. Nach einiger Zeit wird das überschüssige Methyljodid abdestilliert. Der Rückstand wird gut getrocknet. Man erhält glänzende grüne Blättchen. Das so erhaltene Tetramethyl-

17) Ber. 67 I 1028, 1934.

18) Diss. Bonn 1937.

19) Ber. 20, 1736, 1887.

diaminodiphenyl-methylmerkapto-carbeniumjodid wurde ohne Umkristallisation verwandt.

Tetramethyldiaminodiphenylcarbeniumperchlorat.

Durch 3maliges Umkristallisieren aus Benzol gereinigtes Tetramethyldiaminobenzhydrol wird in möglichst wenig Eisessig gelöst. Zu der Lösung gibt man genau die äquivalente Menge Natriumperchlorat, das in möglichst wenig Wasser gelöst ist. Das sich bildende Tetramethyldiaminodiphenylcarbeniumperchlorat scheidet sich sofort in blauen, glänzenden Kristallnadeln ab, die abgesaugt und im Vakuum getrocknet werden. Smp. bei 150° Zersetzung. Ausbeute fast 100%.

Löslichkeitsverhältnisse:

in	kalt:	heiß:	Farbe:
Aether:	—	—	—
Benzol:	—	—	—
Methanol:	mäßig lösl.	leicht lösl.	int. blau
Wasser:	schwer lösl.	mäßig lösl.	„ „ [20])
Eisessig:	„ „	„ „	„ „
konz. H_2SO_4:	leicht lösl.	—	int. gelb bei groß. Verdünnung mit Wasser blau.

Cyanessigsäureäthylester.

Darstellung aus Chloressigester, der nach der Angabe von M. Conrad[21]) hergestellt wird, und Kaliumcyanid. 100 g Monochloressigsäure werden 6 Stunden mit 60 g Aethanol und 12 g Schwefelsäure auf dem Wasserbad erwärmt, nach dem Erkalten mit demselben Volumen Wasser verdünnt, und die ätherische Schicht der fraktionierten Destillation unterworfen. 50 g des bei 142° übergehenden Monchloressigsäureäthylesters werden in Aethanol gelöst. Zu der Lösung gibt man 32 g festes Kaliumcyanid. Nach gelindem Erwärmen wird zum Sieden erhitzt, heiß vom gebildeten Kaliumchlorid abfiltriert und das Aethanol abdestilliert. Der braune Rück-

20) Nach kurzer Zeit tritt eine Trübung infolge beginnender Hydrolyse ein.

21) An. 188, 218, 1877.

stand wird der Vakuumdestillation unterworfen. Bei 18 mm geht der Cyanessigester bei einer Temperatur von 95—100° als farbloses Öl über. Ausbeute 10—15 g.

Bleitetraacetat.

Bleitetraacetat wird dargestellt (Houben-Weil II 77), indem man in 1000 ccm über Kaliumpermanganat destilliertem Eisessig bei 55—65° unter gutem Rühren 200 g reine Mennige in kleinen Portionen einträgt. Dabei ist es wichtig, darauf zu achten, daß die Mennige in sehr feinverteilter Form, am besten durch ein feinmaschiges Sieb, zugegeben wird. Aus der farblosen Lösung fällt nach beendigter Reaktion beim Erkalten das Bleitetraacetat in langen weißen Nadeln aus, die mit Eisessig gewaschen und im Vakuum, ohne Zusatz eines Trockenmittels, getrocknet werden.

II. UMSETZUNG MIT BROMCYAN UND JODCYAN.

Einwirkung von Bromcyan auf Diphenyläthylen.

1/100 Mol (1,8 g) Diphenyläthylen wurde in etwas Benzol gelöst und mit einer benzolischen Lösung von 1/100 Mol (1,06 g) Bromcyan versetzt. Beim Zusammengeben der Lösungen trat keine Farberscheinung auf. Nach 8-tägigem Stehen der Lösung bei Zimmertemperatur hatte sich aus der Lösung kein Niederschlag abgeschieden. Das Benzol wurde auf dem Wasserbad abgedampft, der ölige Rückstand erwies sich als unverändertes Aethylen, wie der Siedepunkt zeigte.

Ein Ansatz in Aether und ein Ansatz in Eisessig führten zu demselben Ergebnis, in allen Fällen wurde unverändertes Aethylen zurückerhalten.

Einwirkung von Bromcyan auf Anisylphenyläthylen.

Die Lösung von 1/100 Mol (1,06 g) Bromcyan in Benzol wurde zu einer Lösung von 1/100 Mol (2,1 g) Anisylphenyläthylen in Benzol hinzufließen gelassen. Dabei trat keine Farbänderung der farblosen Aethylenlösung auf. Nach 8-tägigem Stehen hatte sich aus der Lösung kein Niederschlag abgeschieden. Das Benzol wurde auf

dem Wasserbad abgedampft. Es blieb ein kristalliner, rötlicher Rückstand, dessen Mischschmelzpunkt mit dem Aethylen keine Depression zeigte, der also unverändertes Aethylen war. Ein Ansatz in Eisessig führte zu einem harzigen Produkt, aus dem sich kein einheitlicher Stoff gewinnen ließ. Ein Ansatz in Aether führte zu demselben Ergebnis wie der Ansatz in Benzol.

Einwirkung von Bromcyan auf Dianisyläthylen.

1/100 Mol (2,4 g) Dianisyläthylen wurde nach dem Lösen in Benzol mit einer benzolischen Lösung von 1/100 Mol (1,06 g) Bromcyan versetzt. Beim Zusammengeben der beiden Lösungen trat keinerlei sichtbare Reaktion ein, insbesondere keine Farbänderung der farblosen Aethylenlösung. Nach 8-tägigem Stehen hatte sich aus der Lösung kein Niederschlag abgeschieden. Das Lösungsmittel wurde auf dem Wasserbad abgedampft. Es blieb ein fast farbloser, kristalliner Rückstand, dessen Mischschmelzpunkt mit dem Aethylen keine Depression zeigte, der also unverändertes Aethylen war.

Ansätze in Aether und in Eisessig wurden wegen der schlechten Löslischkeit des Aethylens in diesen Lösungsmitteln nicht gemacht.

Einwirkung von Bromcyan auf Diveratryläthylen.

1/200 Mol (1,5 g Diveratryläthylen wurde in Benzol gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 1/200 Mol (0,5 g) Bromcyan in Benzol gegeben. Beim Zusammengeben der Lösungen fand keinerlei Reaktion und keine Farbänderungen der farblosen Lösungenstatt. Da sich nach längerem Stehen kein Niederschlag abschied, wurde das Benzol abgedampft. Der Rückstand war unverändert Aethylen, wie der Mischschmelzpunkt und die Halochromie in Schwefelsäure zeigte. Ein Ansatz in Aether führte zu demselben Ergebnis.

Einwirkung von Bromcyan auf 14-Methylendinaphtoxanthen.

1/100 Mol (2,98 g) Methylendinaphtoxanthen wird in Benzol gelöst und zu dieser Lösung eine Lösung von 1/100 Mol (1,06 g) Bromcyan in Benzol gegeben. Beim Zusammengeben tritt keinerlei Farbänderung ein. Nach 8-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur

ist die farblose benzolische Lösung nur hellgelb geworden, ein Niederschlag hat sich nicht ausgeschieden. Nach weiteren 8 Tagen wird das Lösungsmittel auf dem Wasserbad abgedampft. Dabei fällt ein schwach braun gefärbter kristalliner Niederschlag, der aus Benzol umkristallisiert wird. In Schwefelsäure gelbe Halochromie. Schmelzpunkt 194°. Der Niederschlag ist identisch mit dem von Bender[22]) beschriebenen Dinaphtoxanthon.

Analyse: 4,972 mg Substanz: 15,505 mg CO_2, 1,81 mg H_2O.

berechnet für $C_{21}H_{12}O_2$: C 85,13%, H 4,05%

gefunden: C 85,05%, H 4,05%

Derselbe Körper wird erhalten, wenn man eine Probe des Aethylens in Benzol löst und ohne jeden weiteren Zusatz 1—2 Wochen an der Luft stehen läßt. Die Lösung färbt sich schwach gelb, beim Einengen des Lösungsmittels fällt das Xanthon aus. Der Schmelzpunkt stimmt mit dem oben erhaltenen und dem in der Literatur beschriebenen Produkt überein. Demnach handelt es sich bei dem Umsatz des Xanthens mit Bromcyan keinenfalls um eine Einwirkung des Bromcyans auf das Aethylen, sondern lediglich um eine sehr glatt und vollständig verlaufende Oxydation des Xanthens durch den Sauerstoff der Luft.

Dimethylaminodiphenyl-β-bromäthylen aus dem Aethylen und Bromcyan.

1/100 Mol (2,5 g) Dimethylaminodiphenyläthylen wird in Benzol gelöst. Zu der Lösung wird eine benzolische Lösung von 1/100 Mol (1,06 g) Bromcyan gegeben. Dabei schlägt die gelbe Farbe der Aethylenlösung nach rotbraun um. Es scheidet sich kein Niederschlag ab. Nach 8-tägigem Stehen bei Zimmertempertur wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. Es bleibt ein rötlicher Rückstand. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol werden schwach gelb gefärbte Nadeln erhalten. Smp. 127—129°. Ausbeute 0,3 g.

22) Ber. 19, 2267, 1886.

Löslichkeitsverhältnisse:

in	kalt:	heiß:	Farbe:
Wasser:	—	—	—
Aether:	leicht lösl.	leicht lösl.	schwachgelb
Benzol:	„ „	„ „	„
Chloroform:	„ „	„ „	„
Pyridin:	mäßig lösl.	„ „	„
Eisessig:	„ „	„ „	nach einiger Zeit rotviolett
konz. H_2SO_4:	leicht lösl.	—	schwachgelb
Methanol:	mäßig lösl.	leicht lösl.	„

Die Verbindung enthält Brom in nichtionoider Bindung: Beilsteinprobe positiv. Nach Aufschluß mit Soda-Pottasche in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat Niederschlag von AgBr. Dagegen gibt die Substanz selbst in verdünnter Salpetersäure mit Silbernitrat keinen Niederschlag.

Dimethylaminodiphenyl-β-bromäthylen aus dem Aethylen und Brom.

1/800 Mol (0,35 g) Dimethylaminodiphenyläthylen wird in absolutem Aether gelöst und unter Schütteln mit einer Aetherlösung von 1/400 Mol Brom (0,2 g) versetzt. Der sich abscheidende intensiv rotviolett gefärbte Niederschlag wird sofort abgesaugt und in Pyridin gelöst. Zu der Lösung wird unter Schütteln solange alkoholisches Kali hinzugegeben, bis die intensive Farbe verschwunden ist. Dann wird in Wasser gegossen. Die sich abscheidenden gelblichen Nadeln werden aus heißem Methanol umkristallisiert.

Smp. 127°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Produkt aus dem Aethylen und Bromcyan zeigt keine Depression. Die Lösungsverhältnisse und die Farben der Lösungen stimmen vollkommen überein. Die beiden Stoffe sind also identisch.

Analyse[23]): $C_{16}H_{15}NBr$

berechnet: C 64,00%, H 5,37%, N 4,00%, Br 26,6 %
gefunden: C 64,21%, H 5,45%, N 4,58%, Br 25,9 %

23) Analysen, bei denen die Wägedaten fehlen, wurden von der I. G. Fabenindustrie ausgeführt und ohne Wägedaten angegeben.

Tetramethyldiaminodiphenyl-β-bromäthylen, aus dem Aethylen und Bromcyan.

1/100 Mol (3,45 g) Tetramethyldiaminodiphenyläthylen wird in Benzol gelöst. Dazu wird ein kleiner Überschuß (1,2 g) einer benzolischen Lösung von Bromcyan gegeben. Die Lösung wird beim Zusammengeben der Komponenten sofort intensiv grün. Nach dreitägigem Stehen hat sich ein intensiv dunkelgrüner Niederschlag abgeschieden. Da sich aus diesem kein reines Produkt gewinnen läßt, wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Dabei scheidet sich ein kristalliner Stoff aus neben ziemlich viel von dem grünen, öligen Niederschlag. Der ölige Niederschlag wird durch Behandeln mit Methanol entfernt. Die zurückbleibenden Kristalle sind schwach gelbgrün gefärbt. Sie werden bis zur Konstanz des Schmelzpunktes 4mal aus warmem Methanol umkristallsiert und im Vakuum getrocknet. Smp. 156° unter schwacher Zersetzung.

Löslichkeitsverhältnisse:

in	kalt:	heiß:	Farbe:
Wasser:	—	—	—
Aether:	leicht lösl.	leicht lösl.	schwachgelb
Benzol:	„ „	„ „	„
Chloroform:	„ „	„ „	„
Methanol:	schwer „	„ „	„
Pyridin:	leicht „	„ „	„
Eisessig:	„ „	„ „	intensivblau
konz. H_2SO_4:	„ „	—	intensiv gelbgrün.

Die Farbe der Lösung in Eisessig ist, wie der Befund im Spektroskop zeigt, nicht dieselbe wie die des Anlagerungsproduktes von Eisessig an Tetramethyldiaminodiphenyläthylen.

Die Verbindung enthält Brom in nichtionoider Bindung: Beilsteinprobe positiv. Nach Aufschluß mit Soda-Pottasche in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat Niederschlag von AgBr. Dagegen gibt die Substanz selbst in verdünnter Salpetersäure mit Silbernitrat keinen Niederschlag.

Tetramethyldiaminodiphenyl-β-bromäthylen aus dem Aethylen und Brom.

1/800 Mol Tetramethyldiaminodiphenyläthylen wird in absolutem Aether gelöst und unter Schütteln mit einer Lösung von ein 1/400 Mol (0,2 g) Brom versetzt. Der sich abscheidende blaue Niederschlag wird sofort abgesaugt und in Pyridin gelöst. Die Lösung wird unter Schütteln mit etwas alkoholischem Kali versetzt bis zum Verschwinden der intensiv grünblauen Farbe. Dann wird in Wasser gegossen. Dabei scheiden sich schwach grün gefärbte Nadeln ab, die abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert werden. Die Löslichkeitsverhältnisse und die Farben der Lösungen stimmen mit denen des nach der ersten Methode erhaltenen Körpers vollkommen überein. Smp. 156°. Der Mischschmelzpunkt mit dem zuerst erhaltenen Körper zeigt keine Depression. Die beiden erhaltenen Stoffe sind also identisch.

Analyse: $C_{18}H_{21}N_2Br$.

berechnet:	C 62,60%,	H 6,12%,	N 8,12%,	Br 23,16%
gefunden:	C 61,83%,	H 6,06%,	N 8,06%	Br 22,7 %

Anlagerung von Bromcyan an Tetramethyldiaminothiobenzophenon.

Das bereits von M. Heilmann[24]) beschriebene Anlagerungsprodukt wird dargestellt, indem man 1/100 Mol (2,8 g) Tetramethyldiaminothiobenzophenon in Benzol löst und zu der filtrierten Lösung eine Benzollösung von 1/100 Mol (1,06 g) Bromcyan hinzufließen läßt. Es fällt das Anlagerungsprodukt sofort als blauvioletter Niederschlag, der kristallin ist und sich in Methanol mit intensiv grünblauer Farbe löst.

Der Stoff wird in einem mit Salpetersäure schwach angesäuerten Gemisch von Methanol und Wasser gelöst. Die Lösung wird mit Silbernitrat versetzt, dabei fällt ein schmutziger, dunkler Niederschlag, der sich in heißem konz. Ammoniak löst (die Löslichkeit in Ammoniak ist mäßig), und mit verdünnter Salpetersäure wieder gefällt wird, wobei er gelblich weiß ausfällt. Auf diese Weise wird

24) Diss. Bonn 1937.

der Niederschlag noch 3mal umgefällt, wobei er immer gelblich weiß wieder ausfällt. Vergleichsniederschläge, die aus Natriumcyanid und Natriumchlorid mit Silbernitrat hergestellt sind, sind vollkommen rein weiß. Die Beilsteinprobe des Niederschlages ist äußerst intensiv, die Beilsteinprobe des Silbercyanidniederschlages gibt zwar auch eine schwach grüne Flammenfärbung, die aber an Intensität unvergleichlich schwächer ist. Zum Schluß wird mit dem erhaltenen Niederschlag noch ein Sodaaufschluß gemacht. Nach dem Auflösen und Ansäuern in verdünnter Salpetersäure wird mit Chlorwasser und Chloroform versetzt. Dabei wird das Chloroform vom freiwerdenden Brom braun gefärbt. Ein Vergleichsansatz mit Silbercyanid bleibt vollkommen farblos, ein Vergleichsansatz mit Silberbromid zeigt dieselbe Braunfärbung. Danach dürfte es als bewiesen gelten, daß das Brom bei der Anlagerung von Bromcyan an Tetramethyldiaminothiobenzophenon im Reaktionsprodukt als Ion vorhanden ist.

Anlagerung von Bromcyan an 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin.

1/100 Mol (1,73 g) 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin wird in der 3-fachen Menge Aether gelöst. Dazu gibt man langsam eine Lösung von 1/100 Mol (1,06 g) Bromcyan in Aether. Die Reaktion verläuft unter schwacher Wärmeentwicklung. Die schwach rote Farbe des Aethylens wird im Augenblick des Zusammengebens der Lösungen wesentlich intensiver. Nach längerem Stehen scheiden sich aus der Lösung farblose Kristalle ab, die durch einen anhaftenden roten Stoff stark verunreinigt sind. Zu ihrer Reinigung werden die Kristalle in heißem Methanol gelöst und mit Wasser wieder gefällt. Dann werden sie mehrere Male aus heißem Methanol umkristallisiert bis sie vollkommen farblos sind. Smp. 110°. Beim Stehen an der Luft färbt sich der Körper nach einiger Zeit rot. In organischen Lösungsmitteln ist er ohne Auftreten von Farbe gut löslich.

Die Verbindung enthält Brom in nichtionoider Bindung: Beilsteinprobe positiv. Nach Aufschluß mit Soda-Pottasche in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat Niederschlag von Silberbromid. Dagegen gibt die Substanz selbst in verdünnter Salpetersäure mit Sil-

bernitrat keinen Niederschlag. Die Anlagerung von Bromcyan an Trimethylmethylenindolin vollzieht sich auch in benzolischer Lösung, jedoch weniger glatt, weil das entstehende Reaktionsprodukt wegen seiner besseren Löslichkeit in Benzol nicht so leicht ausfällt wie in Aether und beim Abdampfen des Lösungsmittels leicht ölig wird.

Analyse $C_{13}H_{15}N_2Br(C_{12}H_{15}+BrCN)$

gefunden: C 55,84%, H 5,41%, N 10,03%, Br 29,4 %

berechnet: C 55,91%, H 5,41%, N 10,03%, Br 28,64%

Versuche zur Konstitutionsermittlung.

1,2 g der Substanz wird in Methanol gelöst und mit 0,3 g KOH auf dem Wasserbad eine halbe Stunde erwärmt. Die nach dem Erkalten sich abscheidenden Kristalle sind unverändert geblieben (Mischschmelzpunkt 110°). Die Lösung wird noch weitere 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sie eine schwach violette Farbe annimmt. Nach dem Erkalten fällt ein weißer Niederschlag von KBr aus. Nach Abfiltrieren des entstandenen KBr läßt sich aus der Lösung nur ein nicht zu definierendes Öl gewinnen, das sich aus den verschiedenen Lösungsmitteln nicht kristallin erhalten läßt und in Methanol mit 21%iger Überchlorsäure keinen Niederschlag gibt.

Die Substanz gibt beim Ansäuren mit 20%iger Überchlorsäure Geruch nach Blausäure. 0,4 g der Substanz werden in Benzol gelöst und tropfenweise mit einer benzolischen Lösung von 0,5 g Brom versetzt, entsprechend dem Mengenverhältnis 1 Mol Substanz — 4 Atome Brom. Di Bromlösung entfärbt sich dabei, es tritt starke HBr-Entwicklung auf. Nach beendigter Reaktion fallen aus der Lösung farblose Kristalle aus, die sich aus Methanol umkristallisieren lassen. Die Reaktion verläuft ebenfalls in Aether. Smp. 95°. Der Stoff ist in organischen Lösungsmittelnn farblos löslich. Beilsteinprobe positiv. Nach Aufschluß mit Soda-Pottasche in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat kein Niederschlag von Silberbromid. Dagegen gibt die Substanz selbst in verdünnter Salpetersäure keinen Niederschlag. Nach längerem Stehen und beim Erwärmen tritt aller-

dings eine Trübung auf, die auf Zersetzung der Substanz zurückzuführen ist.

Analyse:

137,2 mg Substanz, 176 mg AgBr

$C_{13}H_{13}N_2Br_3$ berechnet: 54,88% Br

gefunden: 54,59% Br

Eine Probe der Substanz aus Bromcyan und Fischer-Base wird in Benzol gelöst und dazu eine Lösung von Jod in Chloroform gegeben. Dabei tritt keine Entfärbung der violetten Jodlösung ein, ebenfalls keine Jodwasserstoffentwicklung. Es tritt also zwischen der Substanz und Jod keine Reaktion ein.

Einwirkung von Bromcyan auf das Aethylen aus N-Methylchinaldin-methylsulfat.

1/100 Mol (2,68 g) N-Methylchinaldin-methylsulfat wird in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Benzol überschichtet. Dann werden 20 ccm 1/10 n Natronlauge zugegeben und das sich abscheidende freie Aethylen durch Schütteln in der Uenzolschicht aufgenommen. Zu der benzolischen Lösung gibt man eine Lösung von 1/100 Mol (1,06 g) Bromcyan in Benzol. Beim Zusammengeben wird die schwach rot gefärbte Aethylenlösung sofort schwarz. Es entsteht ein schwarzbrauner schmieriger Niederschlag, der sich wegen seiner Uneinheitlichkeit nicht aufarbeiten läßt. Außer in Aether und Benzol ist er in allen organischen Lösungsmitteln löslich, ebenso ist er löslich in Wasser. Auf Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung fällt sowohl Silbercyanid wie auch Silberbromid. Das Cyanid wird nachgewiesen, indem eine Probe des Niederschlages mit Kalium geschmolzen wird, der wässrige Auszug angesäuert, mit Ferrichlorid und mit Ferrosulfat versetzt wird. Dabei tritt Blaufärbung auf. Das Bromid wird nachgewiesen, indem der wässrige Auszug der Sodaschmelze mit Schwefelsäure angesäuert, mit Chlorwasser und Chloroform versetzt wird. Dabei gibt sich die Anwesenheit von Brom durch die Braunfärbung des Chloroforms zu erkennen.

Die Umsetzungen der Aethylene aus N-Phenyl-2-methyl-4,6-diphenylpyridiniumperchlorat, aus 2-Methyl-4,6-diphenylpyrylium-

sulfoacetat und aus 2-Methylbenzopyrylium-eisenchloriddoppelsalz mit Bromcyan werden in genau derselben Weise vorgenommen. Sie führen ebenfalls alle zu analogen, nicht definierbaren Reaktionsprodukten.

Die Umsetzungen der Aethylene aus den eben erwähnten Salzen mit Jodcyan führen ebenfalls zu den gleichen, nicht rein zu erhaltenden Reaktionsprodukten.

Umsatz von Jodcyan mit Tetramethyldiaminodiphenyläthylen.

1/100 Mol (3,45 g) Tetramethyldiaminodiphenyläthylen wurde in Benzol gelöst und mit einer benzolischen Lösung von 1/100 Mol (1,53 g) Jodcyan versetzt. Beim Zusammengeben trat sofort intensiv blaue Farbe auf, die für die Säureadditionsprodukte an Tetramethyldiaminodiphenyläthylen charakteristisch ist. Nach kurzer Zeit wurde die Farbe der Lösung grünblau. Nach 3-tägigem Stehen hatte sich ein dunkler Niederschlag abgeschieden, der abfiltriert wurde, die Farbe der Lösung war intensiv grün geworden. Der Niederschlag war ein violett schwarz aussehendes, körniges Pulver. Nach vorherigem Waschen in Aether und Benzol wurde vergeblich versucht, das Reaktionsprodukt aus folgenden Lösungsmitteln kristallin zu gewinnen: Methanol, Aethanol, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Nitromethan und Amylalkohol. In den genannten Lösungsmitteln löste sich der Stoff mit intensiv grüner bis blaugrüner Farbe.

Versuch zur Darstellung eines Perchlorats.

2 g des Reaktionsproduktes wurden in kaltem Methanol gelöst und mit einer Lösung von 1 g Natriumperchlorat in Methanol versetzt. Es fiel ein amorpher, schmieriger Niederschlag, der 4mal durch Lösen in Methanol und Fällen mit Aether umgefällt wurde, ohne daß dadurch eine Änderung seiner Beschaffenheit eintrat. Zuletzt wurde versucht, ihn durch Lösen in Nitromethan kristallin zu gewinnen, was ebenfalls mißlang. Die Herstellung eines Perchlorats gelang ebenfalls nicht, nachdem das Reaktionsprodukt aus dem Aethylen und Jodcyan vorher häufig mit Aether und Benzol extrahiert worden war. Die Perchloratfällungen, die wie das Reak-

tionsprodukt, in organischen Medien mit grüner bis blaugrüner Farbe löslich waren, wurden in Pyridin gelöst und mit wäßrigen Alkali versetzt. Selbst beim Erhitzen und bei großem Überschuß von Alkali trat keine Entfärbung der Pyridinlösung ein.

Versuch zur Darstellung eines Säureabspaltungsproduktes.

2 g des Reaktionsproduktes aus dem Aethylen und Jodcyan wurden in kaltem Pyridin gelöst und mit einer Lösung von 1 g KOH in Methanol versetzt und einige Minuten geschüttelt, da eine Erwärmung wegen der sofort eintretenden Zersetzung vermieden werden mußte. Dabei trat keine Farblosigkeit der intensiv grün gefärbten Pyridinlösung ein. Beim Versetzen mit Wasser fiel ein grüner schmieriger Körper, der sich aus den üblichen Lösungsmitteln nicht kristallin gewinnen ließ. Die Darstellung eines Säureabspaltungsproduktes gelang auch nicht nach vorherigem mehrmaligem Waschen des Reaktionproduktes in Benzol oder Aether.

Tetramethyldiaminodiphenyl-β-jodäthylen.

1/200 Mol (1,33 g) Tetramethyldiaminodiphenyläthylen wird in absolutem Aether gelöst. Dazu wird die Lösung von 4 At. (2,5 g) Jod in Aether gegeben. Es fällt sofort ein intensiv dunkelgrüner Niederschlag, der scharf abgesaugt und in kaltem Pyridin gelöst wird. Zu dieser Lösung gibt man solange eine Lösung von KOH in Methanol, bis die grüne Farbe verschwunden ist. Dabei färbt sich die Lösung schwach braun. Dann wird in das dreifache Volumen Wasser gegossen. Dabei kristallisiert das Jodäthylen in schwach grün gefärbten Nadeln aus, die aus warmem Methanol umkristallisiert werden. Es ist in organischen Lösungsmitteln mit schwach grüner Farbe leicht löslich. In Eisessig löst es sich kalt schwachgrün, beim Erwärmen wird die Lösung intensiv blaugrün. Beim Stehen an der Luft tritt Dunkelfärbung ein. Bei 124° Zersetzung unter Schwarzfärbung. Die Verbindung enthält das Jod in nichtionoider Bindung: Beilsteinprobe positiv. In verdünnter Salpetersäure gibt die Substanz mit Silbernitrat keinen Niederschlag.

Analyse:

11,38 mg Substanz, 22,68 mg CO_2, 5,10 mg H_2O

$C_{18}H_{21}N_2J$ berechnet: C 55,10%, H 5,35%

gefunden: C 54,40%, H 5,00%

205,6 mg Substanz, 122,1 mg AgJ

berechnet: 32,39% J

gefunden: 32,21% J.

Einwirkung von Jodcyan auf Methylendinaphtoxanthen.

Die Reaktion wird ganz analog der Einwirkung von Bromcyan auf das Aethylen vorgenommen. 2,98 g Aethylen werden in Benzol gelöst und eine Lösung von 1,53 g Jodcyan in Benzol zugegeben. Es tritt keine Farbänderung auf. Nach 8 Tagen hat sich ein dunkler Niederschlag abgeschieden. Beim Zerreiben erkennt man, daß es sich um einen gelben, kristallinen Niederschlag handelt, der durch ein dunkles Harz verunreinigt ist. Die Kristalle, die außer in Pyridin in organischen Lösungsmitteln fast unlöslich sind, werden von der Verunreinigung befreit durch längeres Kochen in Methanol. Smp. 370° unter Zersetzung. Beilsteinprobe negativ. Der Soda-Pottascheaufschluß zeigt ebenfalls keinen Niederschlag auf Zusatz von Silbernitrat zur salpetersauren Lösung. Der Körper enthält keinen Stickstoff, wie hervorgeht aus dem Verhalten der Kaliumschmelze gegenüber Ferrichlorid und Ferrosulfat und aus der Verbrennung, die bei einer Einwage von 15 mg weniger als 0,1 ccm Stickstoff ergibt. (Der Wert liegt innerhalb der Fehlergrenze.) In Schwefelsäure dunkelrote Halochromie.

Analyse:

5,05 mg Substanz 13,645 mg CO_2, 1,600 mg H_2O

gefunden: C 73,69%, H 3,52%.

Daraus ergibt sich die Summenformel $C_{4,3}H_{2,45}O$. Eine Konstitutionsformel aufzustellen war nicht möglich.

Anlagerung von Jodcyan an 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin.

1/100 Mol (1,73 g) 1,3,3-Trimethyl 2-methylenindolin wird in Benzol gelöst und mit einer Lösung von 1/100 Mol (1,53 g) Jodcyan in Benzol versetzt. Dabei färbt sich die Lösung des Aethylens dunkel-

rot. Nach mehrtägigem Stehen wird die Lösung im Vakuum abgedampft, es bleibt ein Rückstand, der aus verharzten Kristallen besteht. Der Rückstand wird längere Zeit mit Petroläther erwärmt, dabei gehen die Kristalle in Lösung und eine harzige Masse bleibt zurück. Die beim Erkalten aus der Lösung wieder ausfallenden Kristalle sind schwach gelb gefärbt. Sie werden 3 mal abwechselnd aus Petroläther und Methanol umkristallisiert, bis sie vollkommen farblos sind. Beim Erwärmen in Methanol tritt jedesmal ein schwacher Geruch nach Blausäure auf. Ausbeute 10%. Smp. 95—96°. In organischen Lösungsmitteln ist der Stoff ohne Auftreten von Farbe gut löslich. Das Jod ist nichtionoid gebunden: Beilsteinprobe positiv. Nach Aufschluß mit Soda-Pottaschs in Salpetersäure mit Silbernitrat Niederschlag von Silberjodid. Dagegen gibt die Substanz selbst in verdünnter Salpetersäure mit Silbernitrat keinen Niederschlag.

Analyse:

$C_{13}H_{15}N_2J$

berechnet: C 47,85%, H 4,63%, N 8,58%, J 38,93%
gefunden: C 48,00%, H 4,63%, N 7,95%, J 39,8 %.

III. KONDENSATIONSVERSUCHE.

Umsetzung von 1,3,3-Trimethyl-2-isonitrosomethyl-indoliniumchlorid.

1/100 Mol (2,24 g) Indoliniumchlorid wurde in Methanol gelöst und mit einem 1/100 Mol (1,13 g) Cyanessigester 6 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten fiel ein Niederschlag, der sich als nicht umgesetztes Indoliniumchlorid erwies. (Schmelzpunkt.) Derselbe Versuch wurde wiederholt, statt des Methanols wurde als Lösungsmittel Pyridin genommen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieb ein nicht zu definierendes, schmieriges Produkt zurück.

Bei nochmaliger Wiederholung des Versuches in Methanol, wobei noch 1/100 Mol (0,23 g) in Methanol gelöstes Natrium zugesetzt wurde, blieb ebenfalls nach Abfiltrieren des gebildeten NaCl und nach Abdampfen des Methanols ein dunkelbrauner, harziger

Körper, der nicht identifiziert werden konnte. Ein Ansatz in Essigsäureanhydrid verlief ebenfalls, ohne daß ein definiertes Reaktionsprodukt erhalten werden konnte.

Einwirkung von Tetramethyldiaminodiphenylmethylmerkaptocarbeniumjodi dauf 1) Acetonitril, 2) auf Benzylcyanid.

1) 3,5 g Tetramethyldiaminodiphenyl-methylmerkapto-carbeniumjodid wurde mit einem Überschuß von Acetonitril 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das Jodmethylat löste sich mit dunkelgrüner Farbe. Nach einigem Stehen schied sich zuerst eine geringe Menge eines kristallinen Niederschlages ab, der sich als unverändertes Jodmethylat erwies. Dann wurde noch 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 3tägigem Stehen wurde der sich abscheidende, dunkle, harzige Niederschlag abfiltriert, aus dem sich aus mehreren Lösungsmitteln kein definiertes Produkt gewinnen ließ. Ein zweiter Ansatz, bei dem als Lösungsmittel Pyridin genommen wurde, führte unter denselben Bedingungen zum Thioketon. Ein Ansatz von äquimolaren Mengen Jodmethylat, Acetonitril und Natriummethylat führte zu einem Reaktionsprodukt, das auch erhalten wurde, wenn kein Acetonitril im Reaktionsgemisch vorhanden ist, das also nur auf die Einwirkung von Natriummethylat auf das Jodmethylat zurückzuführen ist. (Siehe dort.)

2) 3,5 g Tetramethyldiaminodiphenyl-methylmerkapto-carbeniumjodid wurde mit Benzylcyanid in der gleichen Weise umgesetzt wie mit Acetonitril. Auch hier wurde kein definierbares Reaktionsprodukt erhalten. Der Umsatz in Gegenwart von Natriummethylat führte auch hier zu demselben Reaktionsprodukt, das entsteht, wenn kein Benzylcyanid anwesend ist, das also auf der Einwirkung von Natriummethylat auf das Jodmethylat beruht. (Siehe dort.)

Umsatz von Tetramethyldiaminodiphenylmethylmerkaptocarbeniumjodid mit Cyanessigsäureäthylester.

1/100 Mol (4,16 g) Tetramethyldiaminodiphenylmethylmerkaptocarbeniumjodid wird in abs. Methanol gelöst. Zu der Lösung gibt man eine Lösung von 1/100 Mol (1,13 g) Cyanessigsäureäthylester in

abs. Methanol und 1/100 At. (0,23 g) Natrium in abs. Methanol. Beim Zusatz des Methylats schlägt die intensiv grüne Farbe des Jodids nach orangerot um. Nach kurzer Zeit fällt ein orangeroter, kristalliner Niederschlag, der abfiltriert wird. Beim Lösen des Niederschlags in Methanol erkennt man deutlich, daß er aus zwei verschiedenen Stoffen besteht. Ein schwer löslicher Teil, der aus Methanol zuerst wieder ausfällt in Form gelber Nadeln, erweist sich als ein Reaktionsprodukt des Carbeniumjodids mit Natriummethylat, entsteht also auch wenn kein Cyanessigester zugegen ist. (Siehe dort.) Der leicht lösliche Teil, der das erwartete Aethylen darstellt, kristallisiert nach Verdunsten eines Teiles des Methanols in orangeroten Kristallen. Es wird mehrere Male aus Methanol umkristallisiert. Smp. 183°. Beilsteinprobe negativ. In Methanol, Eisessig, Chloroform, Pyridin und Benzol löst sich der Körper gut mit orangeroter Farbe, in Aether ist er schwer löslich und in Wasser unlöslich. Acetatseide wird mit gelber Farbe angefärbt. Die Substanz enthält weder S noch J. Nach 3stündigem Erwärmen in meth. Natronlauge auf dem Wasserbad wird der Stoff unverändert aus der Lösung abgeschieden, der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression. Erst nach eintägigem Kochen verschwindet die gelbe Lösungsfarbe, beim Erkalten fällt ein fast farbloser Körper.

Analyse:

3,81 mg Substanz, 0,404 ccm N ($t = 22°$, $p = 744$ mm)

$C_{21}H_{23}N_3O_2$ berechnet: 12,02 % N

gefunden: 12,1 % N.

Tetramethyldiaminodiphenyl-methylmerkaptomethoxymethan.

1/100 Mol (4,16 g) Tetramethyldiaminodiphenylmethylmerkapto-carbeniumjodid wird in absolutem Methanol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man langsam 1/100 At. (0,23 g) Natrium in viel Methanol. Die intensiv grüne Farbe des Jodids ist verschwunden nach Zugabe des gesamten Methylats, die Lösung wird vollkommen farblos. Der erwartete Aether fällt als weißer, kristalliner Niederschlag, der aus Methanol mehrere Male umkristallisiert wird. Smp. 152°. Beilsteinprobe negativ. Nachweis für Schwefel: Eine kleine Probe

wird mit Natrium zusammen geschmolzen und in Wasser aufgenommen. Auf Zusatz von Bleiacetatlösung tritt sofortige Schwarzfärbung ein. In organischen Lösungsmitteln ist der Körper ohne Auftreten von Farbe gut löslich. Gegen Säuren ist er äußerst empfindlich. Schon beim Stehen an der Luft tritt nach kurzer Zeit Grünfärbung ein. Gegen Erwärmen ist er ebenfalls empfindlich. (Grünfärbung.)

Die Lösung in Eisessig ist rotviolett mit blauem Ablauf. Wenn die Lösung einige Minuten erwärmt wird, verschwindet die rotviolette Farbe, und die Lösung färbt sich grün.

Analyse:

4,063 mg Substanz 10,25 mg CO_2, 2,85 mg H_2O
4,215 mg Substanz 0,316 ccm N($t=22^0$, $p=744$ mm)
$C_{19}H_{26}ON_2S$ berechnet: C 69,04%, H 7,9%, N 8,84%
gefunden: C 68,75%, H 7,8%, N 8,5%.

Derselbe Körper entsteht beim Umsatz des Jodids mit Cyanessigester nach der auf Seite 57 beschriebenen Methode als der in Methanol schwerer lösliche Teil. Er wird allerdings so nicht völlig rein erhalten. Die Substanz ist dann nicht vollkommen farblos, sondern immer etwas gelb gefärbt. Es gelingt auch nicht, sie durch Umkristallisieren völlig farblos zu bekommen. Smp. 146°, Ebenfalls ist der Kohlenstoffwert der Analyse etwas zu tief, während die Stickstoff- und Wasserstoffwerte stimmen. Der Mischschmelzpunkt mit dem reinen Körper beträgt 150°. Die Lösungseigenschaften stimmen mit denjenigen des reinen Körpers vollkommen überein, sodaß an der Identität kein Zweifel bestehen kann.

Umsetzungen mit Trypaflavin.

1/100 Mol (2,6 g) Trypaflavin wird in Methanol gelöst. Zu der filtrierten warmen Lösung wird eine Lösung von 1/100 Mol (1,13 g) Cyanessigester in Methanol und eine Lösung von 1/100 Mol (0,54 g) Aetzkali in Methanol zugegeben und auf dem Wasserbad 10 Minuten erwärmt. Dabei scheiden sich gelbe Kristalle ab, die sich aus siedendem Wasser umkristallisieren lassen. Der so erhaltene Körper löst sich in organischen Lösungsmitteln mit gelber bis grün-

gelber Farbe und grüner Fluorenszens. Bei 240° Dunkelfärbung, bei 280° schwarze Schmelze.

Derselbe Versuch wird mit Malonester statt mit Cyanessigester gemacht. Dabei wird, wie der Schmelzpunkt und der Mischschmelzpunkt zeigen, dasselbe Produkt erhalten. Beim Umsatz mit Acetessigester wird ebenfalls dasselbe Produkt erhalten. Demnach handelt es sich bei dem erhaltenen Körper um ein Reaktionsprodukt von Kalilauge auf Trypaflavin, was dadurch einwandfrei bewiesen wird, daß man unter denselben Bedingungen nur Kalilauge auf Trypaflavin einwirken läßt und wieder denselben Körper erhält. Zu demselben Ergebnis führen Versuche, in denen statt Methanol Aethanol als Lösungsmittel verwandt wird oder statt Kalilauge Natriummethylat genommen wird. Dabei ist es gleichgültig, ob das Reaktionsgemisch, wie oben erwähnt, kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt wird oder ob man die Ansätze mit einem Überschuß an Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur einige Wochen stehen läßt. In jedem Fall wird dasselbe Reaktionsprodukt erhalten.

Die erhaltenen Kristalle erweisen sich, wie sich aus Folgendem ergibt, als Diaminoacridin mit 2 Mol Kristallwasser. Beisteinprobe negativ. Der angesäuerte wässrige Auszug der Soda-Pottaschesdmelze gibt auf Zusatz von Silbernitrat keinen Niederschlag. Das umkristallisierte Produkt wird 6 Stunden im Vakuum getrocknet über Chlorcalcium und so analysiert.

Analyse:

3,88 mg Substanz 9,07 mg CO_2, 2,08 mg H_2O

4,00 mg Substanz 0,617 ccm N(t=23°, p=744 mm)

$C_{13}H_{11}N_3 . 2H_2O$ berechnet: C 63,68%, H 6,12%, N 17,10%.

gefunden: C 63,85%, H 6,00%, N 17,10%.

Dann wurde die Substanz entwässert, um die Tatsache der angenommenen 2 Moleküle Wasser zu beweisen, indem eine gewogene Menge bis zur Gewichtskonstanz über siedendem Xylol 2 mal 6 Stunden evakuiert wird.

Einwage:	Substanz + Röhrchen:	2,7785 g
	„	2,6876 g
	Substanzmenge:	0,0909 g
	Wägung nach Evakuieren:	2,7664 g
	Gewichtsdifferenz:	0,0121 g.

Das entspricht einer Wassermenge von 13,31%. Die berechnete Wassermenge unter Annahme von 2 Mol Wasser pro Mol Acridin beträgt 14,69%. Das Acridin hat sich also nicht vollständig entwässern lassen. Die Analyse des auf diese Weise entwässerten Produktes gibt folgendes Resultat:

31,63 mg Substanz 85,79 mg CO_2, 15,59 mg H_2O
gefunden: C 73,79%, H 5,51%.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß in dem analysierten Produkt noch 1,38% des Gewichtes Wasser vorhanden waren, ergeben sich daraus folgende Werte: C 74,99%, H 5,59%.

Die berechneten Werte für das wasserfreie Diaminoacridin sind: $C_{13}H_{11}N_3$ C 74,64%, H 5,3%. Auf Grund der erhaltenen Analysenwerte und in Übereinstimmung der Eigenschaften mit dem von Benda[1]) beschriebenen Acridin handelt es sich bei dem erhaltenen Körper ohne Zweifel um das Diaminoacridin.

Um diese Behauptung noch weiter zu bestätigen, und um vor allen Dingen den Verlust der Methylgruppe des Trypaflavins beim Umsatz mit Kalilauge sicher zu stellen, wurden mit dem erhaltenen Diaminoacridin sowie mit dem Trypaflavin noch folgende Versuche gemacht:

Perchlorat des Trypaflavins.

Eine kleine Menge Trypaflavin wird in etwas Wasser gelöst. Dann werden 2 Tropfen Salzsäure zugegeben, wobei sich die gelbe Lösung orangerot färbt. Dann wird ein geringer Überschuß von Natriumperchlorat, in etwas Wasser gelöst, zugegeben. Das Perchlorat des Trypaflavins fällt in gelben, kristallinen Nadeln aus. Smp. Zersetzung ab 230°.

1) Ber. 45, 1791, 1912.

Perchlorat des Diaminoacridins.

Analog der Darstellung des Perchlorats des Trypaflavins wird das Perchlorat des Diaminoacridins hergestellt. Die salzsaure Lösung ist im Gegensatz zum Trypaflavin nicht orangerot, sondern rot gefärbt. Beim Zugeben der Natriumperchloratlösung fällt es nicht so früh aus wie das Perchlorat des Trypaflavin. Die ausfallenden Kristalle sind nicht gelb, sondern orangerot gefärbt. Smp. Zersetzung ab 230°.

Die beiden Perchlorate verhalten sich Lösungsmitteln gegenüber, mit Ausnahme von Eisessig, vollkommen gleich. Die Lösungsfarben sind dieselben, die im Spektroskop beobachtete Absorbtion weist keine Unterschiede auf. In Eisessig, aus dem sich beide Perchlorate umkristallisieren lassen, ist das Perchlorat des Trypaflavins schwerer löslich als das des Diaminoacridins, die Lösungsfarbe des letzteren in Eisessig ist organgegelb, während die des ersteren gelb ist. Analysen konnten wegen der beim Erwärmen eintretenden Verpuffung nicht gemacht werden.

Sulfat des Trypaflavins.

1 g Trypaflavin wird in etwas Wasser gelöst, mit etwas Salzsäure versetzt und das Sulfat mit verd. Schwefelsäure gefällt. Es fällt in Form ziegelroter, nadelförmiger Kristalle, die sich aus siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure umkristallisieren lassen. Smp. 275—280°. In heißem Eisessig ist es gut löslich. Analyse nach 6stündigem Stehen im Vakuum über Chlorcalcium: 24,65 mg Substanz 41,22 mg CO_2, 11,80 mg H_2O.

$C_{14}H_{15}N_3O_4S \cdot 2\frac{1}{2} H_2O$ berechnet: C 45,90%, H 5,46%
gefunden: C 45,61%, H 5,36%.

Der Wassergehalt von 2½ Mol H_2O auf ein Mol Trypaflavinsulfat wird bewiesen durch Evakuieren einer eingewogenen Menge in siedendem Xylol während der Dauer von 2 mal 6 Stunden bis zur Gewichtskonstanz. Einwage: 0,0372 g Substanz, Wägung nach 12 Stunden: 0,0326 g Substanz. Der Gewichtsverlust beträgt 0,0046 g. Das entspricht einer Wassermenge von 12,36%. Die berechnete Menge für 2½ Mol H_2O pro Mol Trypaflavinsulfat beträgt 12,29%.

Sulfat des Diaminoacridins.

1 g Diaminoacridin wird analog der Darstellung des Trypaflavinsulfats mit verdünnter Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt. Orangerote nadelförmige Kristalle, die aus siedendem Wasser unter Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure umkristallisiert werden. Smp. 270—275°. In Eisessig im Gegensatz zum Trypaflavinsulfat nur sehr schwer löslich. Analyse nach 6stündigem Stehen über Clorcalcium im Vakuum:

33,71 mg Substanz: 52,63 mg CO_2, 15,25 mg H_2O

berechnet: $C_{13}H_{13}N_3O_4S \cdot 3\frac{1}{2} H_2O$: C 42,2%, H 5,40%

gefunden: C 42,58%, H 5,06%.

Der Wassergehalt von 3½ Mol H_2O pro Mol Diaminoacridinsulfat wird bewiesen durch das Evakuieren einer eingewogenen Menge in siedendem Xylol bis zur Gewichtskonstanz. Einwage: 0,0496 g Substanz, Wägung nach 12stündigem Entwässern: 0,0411 g Substanz. Der Gewichtsverlust beträgt 0,0085 g. Das entspricht einer Wassermenge von 17,13%. Der berechnete Wert für 3½ H_2O pro Mol Aridinsulfat beträgt 17,03%. Der in den Analysen angenommene Wassergehalt wird durch die Entwässerungen sehr gut bestätigt. Mit den Analysen ist bewiesen, daß das Trypaflavin durch Umsatz mit Kalilauge bzw. Natriummethylat unter den beschriebenen Bedingungen unter Verlust der CH_3-Gruppe in das Diaminoacridin übergeht.

Unsym. Tetramethyldiaminodiphenyl-dimethyläther.

1/100 At (0,23 g) Natrium wird in Methanol gelöst. Zu dieser Lösung wird eine Lösung von 1/100 Mol (3,52 g) Tetramethyldiaminodiphenylcarbeniumperchlorat in Methanol gegeben. Dabei verschwindet die intensiv blaue Farbe des Perchlorat, die Lösung wird schwach gelb. Auf Zusatz des doppelten Volumen Wassers fällt ein weißer, kristalliner Niederschlag, der den Aether darstellt. Er wird aus heißem Methanol umkristallisiert. Ausbeute 90%. Smp. 73—74°. Der Stoff ist in organischen Lösungsmitteln farblos löslich. In kaltem Eisessig löst er sich mit blauer Farbe, die beim Erwärmen

intensiver wird. Sie ist identisch mit der Farbe des Tetramethyldiaminobenzhydrols in Eisessig.

Analyse:
3,610 mg Substanz 0,312 N (t=22°, p=744 mm)
$C_{18}H_{24}ON_2$ berechnet: N 9,84%
gefunden: N 9,75%

Versuche Tetramethyldiaminodiphenylcarbeniumperchlorat mit Cyanessigester zur Reaktion zu bringen.

Zuerst wurde versucht das Carbeniumperchlorat mit Cyanessigester zur Reaktion zu bringen in Methanol in Gegenwart der berechneten Menge Natriummethylat. Dabei entstand jedoch der oben beschriebene Aether. Dann wurde ein 1/100 At. (0,23 g) Natrium in möglichst wenig Cyanessigester gelöst, in die Lösung 30 ccm reines Pyridin gegeben. Dazu wurde allmählich in kleinen Portionen 1/100 Mol (3,52 g) Tetramethyldiaminodiphenylcarbeniumperchlorat zugegeben, wobei jedesmal beim Zusetzen einer Portion die intensiv blauviolette Farbe des Perchlorats beim Auflösen verschwand. Nach Beendigung des Umsatzes wurde in das fünffache Volumen Wasser gegossen. Dabei fiel ein öliges Produkt aus, das nach dem Abtrennen von der wässrigen Lösung in Aether aufgenommen wurde und zur Entfernung des Pyridins mehrere Male mit Wasser gewaschen wurde. Nach Abdampfen des Aethers wurde in Methanol aufgenommen. Es gelang nicht, aus der methanolischen Lösung, weder durch Fällen mit Wasser noch durch langsame Kristallisation, einen kristallinen Körper zu erhalten. Ebenfalls waren Versuche, den Körper aus Benzol kristallin zu gewinnen vergeblich. Trotz Änderung der Versuchsbedingungen (Konzentration, Zeit, Temperatur) gelang es nicht, ein definiertes Produkt zu erhalten. Vom Benzhydrol ausgehend statt vom Carbeniumperchlorat wurden in Pyridin harzartige Massen erhalten. Zuletzt wurde noch versucht, Natriumcyanessigester, der in Aether hergestellt wurde, mit Tetramethyldiaminodiphenylcarbeniumperchlorat durch längeres Kochen in Benzol zur Reaktion zu bringen. Nach dem Abfiltrieren des Benzols vom Rückstand und nach dem Einengen wurde eine braune, teerartige Masse

erhalten. Ansätze, die statt in Benzol in Toluol und in Xylol gemacht wurden, führten zu dem gleichen Resultat.

Tetramethyldiaminodiphenylmethyl-acetessigester.

1/100 At. Natrium (0,23 g) wird mit so wenig (3 g) Acetessigester umgesetzt, daß gerade alles Natrium verbraucht wird. Zu dem Reaktionsprodukt werden 30 ccm Pyridin zugesetzt. Zu der Lösung gibt man nach und nach 1/100 Mol (3,52 g) festes Tetramethyldiaminodiphenylcarbeniumperchlorat, wobei jedesmal die intensiv blauviolette Farbe des Perchlorats beim Auflösen verschwindet. Nachdem alles Perchlorat zugegeben ist, wird in das 5fache Volumen Wasser gegossen. Dabei scheidet sich das Reaktionsprodukt als weißer, kristalliner Niederschlag ab, der mehrmals aus heißem Aethanol umkristallisiert wird. Ausbeute 90%. Smp. 131°. Der Stoff ist in organischen Lösungsmitteln farblos löslich, in Eisessig löst er sich farblos, nach einigem Stehen wird die Lösung schwach blau. Beim Erwärmen wird die Farbe wesentlich intensiver. Beim Erwärmen der farblosen chlorbenzolischen Lösung tritt Blaufärbung auf, die beim Abkühlen wieder verschwindet.

Analyse:

4,966 mg Substanz 13,11 mg CO_2, 3,51 mg H_2O

$C_{23}H_{30}O_3N_2$ berechnet: C 72,20%, H 7,85%

gefunden: C 72,00%, H 7,85%

3,83 g dieses Produktes werden in thiophenfreiem Benzol gelöst und in kleinen Portionen unter Schütteln mit 4,43 g Bleitetraacetat versetzt. Die filtrierte benzolische Lösung wird eingeengt. Die sich abscheidenden Kristalle zeigen keine Depression des Mischschmelzpunktes, sind also unverändertes Aethan. Eine andere Probe des Aethans wird eine Stunde mit Chinon in Benzol gekocht. Die hieraus gewonnenen Kristalle sind ebenfalls unverändertes Aethan und Chinon.

Tetramethyldiaminodiphenyl-methyl-malonsäurediäthylester.

1/100 At. (0,23 g) Natrium wird in 3 g Malonester gelöst und mit 30 ccm reinem Pyridin versetzt. Zu dieser Lösung gibt man in kleinen Portionen 1/100 Mol (3,52 g) festes Tetramethyldiaminodiphenylcarbeniumperchlorat. Nach Beendigung des Umsatzes wird

in das 5fache Volumen Wasser gegossen. Dabei fällt das Reaktionsprodukt als weißer, kristalliner Niederschlag aus, der aus Aethanol mehrmals umkristallisiert wird. Ausbeute 90%. Smp. 128°. Der Stoff ist in organischen Lösungsmitteln farblos löslich. In Eisessig löst er sich kalt farblos, beim Erwärmen wird die Lösung blau. In Chlorbenzol tritt beim Erwärmen der farblosen Lösung ebenfalls Blaufärbung auf, die beim Abkühlen wieder verschwindet.

Analyse:

5,119 mg Substanz 13,105 mg CO_2, 3,56 mg H_2O

$C_{24}H_{32}O_4N_2$ berechnet: C 69,90%, H 7,76%

gefunden: C 69,82%, H 7,73%

Versuche, dieses Aethan zu dehydrieren mit Bleitetraacetat oder Chinon in thiophenfreiem Benzol mißlangen, d. h. es wurden nach den Umsetzungen das unveränderte Aethan, wie der Mischschmelzpunkt zeigte, zurückerhalten.

1-Phenyl-3-methyl-4-(tetramethyldiaminodiphenyl)-methyl-pyrazolon.

1/100 Mol Tetramethyldiaminodiphenylcarbeniumperchlorat wird in heißem Methanol gelöst, und die filtrierte Lösung mit 1/100 Mol (1,74 g) Phenylmethylpyrazolon in Methanol und einem 1/100 Mol (0,56 g) KOH in Methanol versetzt und das Gemisch 5 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei tritt Entfärbung der intensiv blauen Farbe des Perchlorats ein, die Farbe der Lösung wird schwach gelb. Das sich abscheidende Kaliumperchlorat wird nach dem Erkalten abfiltriert. Nach dem Einengen des Lösungsmittels fällt das Reaktionsprodukt kristallin aus, es wird aus Methanol mehrere Male umkristallisiert. Verhalten beim Erhitzen: bei 140° Rotfärbung, 190° schwarze Schmelze. Das Produkt ist in Methanol und Pyridin gut löslich, in Aether und Benzol schwer löslich, ohne daß dabei Farbe auftritt. In Chlorbenzol löst es sich kalt farblos, beim Erwärmen tritt Blaufärbung ein, die beim Abkühlen wieder verschwindet. Bei längerem Erwärmen in Chlorbenzol tritt Rotfärbung ein, die beim Abkühlen nicht wieder zurückgeht. Eine benzolische Lösung färbt sich nach 3-stündigem Kochen ebenfalls rot.

Analyse:

27,95 mg Substanz 77,78, mg CO_2, 17,81 mg H_2O

$C_{27}H_{30}ON_2$ berechnet: C 76,05%, H 7,04%

gefunden: C 75,90%, H 7,13%

Es wurde versucht, dieses Aethan mit Bleitetraacetat und mit Chinon in benzolischer Lösung zu dehydrieren. Es wurden jedoch in jedem Versuch die unveränderten Ausgangsmaterialien zurückerhalten (Mischschmelzpunkt).

Lebenslauf.

Am 29. Oktober 1910 wurde ich, Karl Albert Dickhaus, arischer Abstammung und evangelischer Konfession, als Sohn des Kaufmanns Albert Dickhaus und seiner Ehefrau Karoline Ida Luise geb. von der Crone in Ründeroth geboren. Vom 11. Lebensjahr ab besuchte ich die Mittelschule in Ründeroth, vom 15. Lebensjahr ab die Oberrealschule in Gummersbach, die ich Ostern 1930 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Vom Sommersemester 1930 bis zum Sommersemester 1932 studierte ich Chemie an der Technischen Hochschule in Hannover und seit dem Sommersemester 1932 an der Universität in Bonn. Das erste Verbandsexamen bestand ich im November 1933, das zweite im September 1935.

Darauf begann ich die vorliegende Dissertation, die ich zu Beginn des Sommersemesters 1937 beendete. Tag der mündlichen Prüfung 10. September 1937.